

Riassunto. — Continuando le ricerche descritte nella Nota II sullo stesso argomento, nella quale l'A. descrisse un metodo sistematico di analisi delle tinture per capelli fondato sopra una serie di successive estrazioni con solventi organici, seguita dalla cromatografia delle singole frazioni, l'A. ha cercato di perfezionare questo metodo adeguandolo alle più moderne tinture del commercio. Dovette prima di tutto occuparsi della eliminazione delle sostanze untuose emollienti e dei tensioattivi che per vari scopi vengono aggiunti alle moderne tinture, creme, shampoos, riflessatori, ecc.

Dopo numerosi tentativi per separarle per mezzo di cromatografie su colonna, l'A. vide che il modo migliore per eliminare queste sostanze che disturberebbero il regolare andamento dell'analisi, consiste nel riscaldare la tintura con acido cloridrico diluito in modo che le sostanze untuose e i tensioattivi presenti vengano trasformati e non potendo più restare emulsionati nel liquido acido, si separino in uno stato tale che si possano toglier di mezzo semplicemente per filtrazione.

Ottenuto così un liquido acquoso acido privo di sostanze emollienti e contenente disciolte tutte le sostanze tintoriali e tintogene che erano contenute nella tintura in esame, questo si può allora analizzare senza difficoltà come fu esposto nella Nota II oppure, più semplicemente, dopo averlo neutralizzato, si può sottoporre ad una cromatografia bidimensionale per mezzo della quale si può rilevare la presenza di tutte le sostanze coloristicamente attive che vi erano contenute, compresi gli acidi ammino-solfonici che col metodo di estrazione non si possono mettere in evidenza.

Una serie di spot-tests colorati su carta è utile per controllare i risultati ottenuti.

Sono stati così analizzati 11 campioni di tinture diverse che, unite alle 10 analisi descritte nella Nota II costituiscono una ampia documentazione della praticità di questi metodi che oltre al merito dell'esattezza, hanno il vantaggio di poter essere applicati senza bisogno di apparecchiature speciali anche nei laboratori più modesti.

Résumé. — A la suite des recherches sur le même sujet, décrites dans la Note II, dans laquelle l'auteur présentait une méthode systématique d'analyse des teintures pour les cheveux, basée sur un série d'extractions successives par des solvants organiques, suivie par la chromatographie de chaque fraction, l'auteur a tâché d'améliorer cette

méthode, l'appliquant aux teintures les plus modernes existant en commerce. Il a été obligé, avant tout, d'étudier l'élimination des substances onctueuses emollientes et des tensioactifs qui, pour des buts divers, sont ajoutés aux teintures modernes, aux crèmes, aux shampoos, aux cachets etc.

L'auteur, après des nombreux essais visant à les séparer par chromatographie sur colonne, a constaté que la méthode la meilleure d'éliminer ces substances qui dérangerait l'allure régulière de l'analyse, consiste dans le chauffage de la teinture avec de l'acide chloridrique dilué, de façon que les substances onctueuses et les tensioactifs présents se transforment et, ne pouvant plus rester emulsionnés dans le liquide acide, se séparent dans un tel état qu'on parvient à les éliminer simplement par filtration.

Ayant ainsi obtenu un liquide aqueux acide ne contenant pas des substance émoullientes mais qui contient dissoutes toutes les substances tinctoriales et tinctogènes qui étaient contenues dans le produit examiné, ce liquide peut être analysé sans aucune difficulté, ainsi que on l'a expliqué dans la Note II. Il est aussi possible, après l'avoir neutralisé, de le soumettre à une chromatographie bidimensionnelle par laquelle on parvient à individuer toutes les substances actives au point de vue de la couleur, y compris les acides ammino-sulfoniques qui ne peuvent pas être mis en évidence par l'emploi de la méthode d'extraction.

Une série de spot-tests colorés sur papier est utile afin de contrôler les résultats obtenus.

Suivant cette méthode on a analysé onze échantillons de teintures ce qui, avec les résultats des 10 analyses décrites dans la Note II, constituent une documentation remarquable de l'emploi pratique de ces méthodes qui, en outre au mérite de l'exactitude, ont aussi l'avantage de pouvoir être appliquées, sans nécessiter des appareillages particuliers, même dans les laboratoires les plus modestes.

Summary. — In note II of this series a systematic method for the analysis of hair dyes is described, using successive extractions with organic solvents followed by chromatography of each fraction. Continuing this an attempt was made to perfect the method for use with the most modern dyes. Firstly the elimination of the various emollient oils and surface active agents which for various reasons are added to modern dyes, creams, shampoos, rinses etc., was considered. After tentative attempts using column chromatography it was found that the most satisfactory method was to heat the dye with dilute hydrochloric acid. In this way the oils and surface active agents undergo changes.

which prevent their remaining in emulsion in the acid liquid. They separate in such a state that they can be removed by simple filtration.

In this way an acid aqueous solution is obtained, free from emollients and containing all of the dyestuffs and dyebases originally present in the tincture. This can be analysed without difficulty as described in note II. Alternatively, and more simply, after neutralisation the mixture may be submitted to bidimensional chromatography. In this way all the active colouring materials present may be detected including the amino-sulphonic acids which are not revealed by the extraction method.

A series of colour spot-tests on paper is used to control the results obtained.

Zusammenfassung. — In Fortsetzung der in Note II beschriebenen Untersuchungen über das gleiche Argument, in welcher der Verfasser eine systematische Analysenmethode für Haarfärbemittel beschreibt, aufgebaut auf eine Serie von aufeinanderfolgenden Extraktionen mit organischen Solventen, gefolgt von der Chromatographie der einzelnen Teile, hat der Verfasser versucht diese Methode zu verbessern und sie an die modernsten Haarfärbemittel des Marktes anzupassen. Zu allererst musste er sich der Ausscheidung der schmierigen, erweichenden und tensioaktiven Substanzen widmen, welche für verschiedene Zwecke den modernen Haarfärbemittel zugefügt werden, Cremes, Shampoos, etc.

Nach zahlreichen Versuchen sie mittels Adsorption — Chromatographie zu trennen, sah der Verfasser, dass es die beste Art ist diese Substanzen, die den geregelten Verlauf der Analysen stören würde, auszuschneiden, indem man das Haarfärbemittel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt, sodass die anwesenden schmierigen, und tensioaktiven Substanzen verändert werden und, da sie nicht mehr als Emulsionen in der flüssigen Säure bleiben können sondern sie sich in einen solchen Zustand ab, dass man sie einfach mittels Filtrierung beseitigen kann.

Hat man nun so eine wässrige saure Flüssigkeit erhalten ohne erweichenden Substanzen und die alle aufgelösten färbende und farberzeugenden Substanzen enthält, die schon in der zu untersuchenden Tinctur enthalten waren diese kann man dann ohne Schwierigkeiten analysieren wie schon in der Note II dargestellt wurde, oder auch noch einfacher, nachdem man sie neutralisiert hat kann man sie einer Chromatographie zweidimensionale unterziehen, durch welche man das Vorhandensein aller farblich aktiven Substanzen, die darin enthalten ware, hervorheben kann, einbezogen die Ammino-sulfonsäuren, die man mit

der Extraction — Methode nicht hervorheben kann. Eine Reihe von gefärbt spot — tests auf Papier ist nützlich um die erhaltenen Risultate zu kontrollieren.

So wurden 11 Muster verschiedener Haarfärbemittel analysiert, welche zusammen mit den 10 beschriebenen Analysen in der Note II eine weite Dokumentation der Ausführbarkeit dieser Methoden bilden, die ausser der Genauigkeit den grossen Vorteil haben, dass man sie ohne spezielle Apparate auch im bescheidensten Laboratorium anwenden kann.

Circa due anni fa rivolsi la mia attenzione all'analisi delle tinture per capelli del commercio e mi proposi di studiare la possibilità di compiere tali analisi valendomi dei metodi di cromatografia su carta e ricercando contemporaneamente quali fossero le reazioni colorate più semplici e più adatte per riconoscere i prodotti che con la cromatografia avrei potuto isolare.

Molte ricerche erano già state fatte su tale argomento in questi ultimi anni, ma si tratta generalmente di ricerche dirette a identificare la presenza di una o di un'altra delle sostanze che allora erano comunemente usate nelle tinture per capelli. La maggior parte di queste ricerche erano fondate sulle reazioni colorate (in provetta o con spots su porcellana o su carta) che l'una o l'altra delle sostanze danno con diversi reattivi oppure sulla identificazione di qualche derivato (per es. acetilderivato) delle sostanze che si era riusciti a isolare dal miscuglio dei prodotti contenuti nella tintura (purchè questa non fosse molto complessa). Si ricorse in qualche caso alla sublimazione nel vuoto. Da alcuni fu utilizzata l'analisi spettrofotometrica (sempre che dal miscuglio si fosse riusciti a isolare qualche prodotto abbastanza puro) e non sono mancati in tempi più recenti altri ricercatori che hanno fatto i primi tentativi per separare i costituenti delle tinture per via cromatografica.

Per raggiungere lo scopo però erano necessari apparecchi speciali (per es. spettrofotometro) che non tutti i laboratori hanno a disposizione, oppure erano necessarie quantità non piccole del prodotto in esame per sottoporlo alle numerose manipolazioni necessarie per preparare i derivati caratteristici.

Un elenco troppo lungo dovrei fare se volessi citare tutte le pubblicazioni che sono state fatte su questo argomento (*). I diversi speri-

(*) Tanto per citarne alcune, voglio ricordare le antiche ricerche di H. KREIS (Schweiz. Wochenschrift Chem. Pharm., 1904: 681 e 1906: 830) riportate dal Schweiz. Lebensmitteln-Buch (4^a ed.) 1937 pag. 400) e le esperienze descritte nel J. Ass. Off.

mentatori affrontarono però tutti il problema da un punto di vista ristretto, limitandosi alla ricerca di uno o di un altro componente e non arrivarono mai ad indicare un metodo pratico per fare un'analisi completa di un prodotto commerciale un po' complesso come sono appunto le moderne tinture per capelli.

Io volli affrontare il problema da un punto di vista più ampio proponendomi di studiare un metodo sistematico che permettesse di fare un'analisi completa di un prodotto del commercio e di rivelarne *tutti* i componenti nella maniera *più rapida e più semplice* possibile.

Dopo una prima Nota (1) orientativa sull'argomento, descrissi in una seconda Nota (2) un metodo sistematico per l'analisi delle tinture per capelli, fondato prima di tutto su principi chimici cioè sulla estrazione delle tinture in esame con etere o con altri solventi organici in ambiente acido, in ambiente alcalino e in ambiente di bicarbonato di sodio, in modo da separare i componenti organici contenuti nelle tinture stesse in tre gruppi di sostanze di natura chimica affine (fenoli, ammine, amminofenoli). A questa prima separazione segue una seconda separazione per mezzo della cromatografia su carta. I risultati ottenuti con la cromatografia vengono infine controllati mediante una serie di spot-tests colorati su carta.

Descrissi così l'analisi di dieci campioni del commercio eseguite col metodo che io avevo studiato. Vidi allora che i campioni analizzati contengono tutti l'una o l'altra delle sostanze note, finora comunemente usate per le tinture per capelli e riferite nei comuni Ricettari di Cosmetica.

Volli limitare deliberatamente il mio studio alle sostanze e ai prodotti commerciali più comuni. In questa mia Nota feci osservare però che in pratica, oggi, le cose non sono più semplici come una volta e prospettai due difficoltà che allora dovei lasciare insolute.

La prima è quella della ricerca e della identificazione degli acidi ammino-solfonici che col metodo da me descritto (fondato sulla estrazione con solventi organici da soluzioni acquose acide o alcaline) non si possono estrarre come le altre sostanze. Tali acidi ammino-solfonici si ritrovano invece in alcune tinture per capelli più moderne dove si pos-

Agr. Chem., 24: 871 (1941) riferite nello Schimmel Briefs n. 95 (1943). Sono stati per me più interessanti i lavori di C. NAEGELI e H. KALTMAN [Helv. 16: 980 (1933)] e specialmente le ricerche di J. DESBUSSES e P. DESBAUMES sulla identificazione cromatografica delle sostanze coloranti nei cosmetici [Mitteilungen aus den Gebiete des Lebensmittel Untersuchung und Hygiene, 44: 501 (1953) e 45: 484 (1954)] ed anche le esperienze della Dott.ssa JOLANDA BERTETTI (Annali di Chimica 1954: 313 e 495) sul riconoscimento delle ammine aromatiche mediante reazioni cromatiche e con la cromatografia su carta.

sono ritrovare anche altre sostanze che nei comuni Ricettari di Cosmetica non si trovano ancora elencate.

Nelle pagine seguenti mostrerò come il problema degli acidi amminosolfonici si risolve da sè in maniera molto semplice quando sia risolto il secondo problema che è quello della eliminazione preliminare delle sostanze emollienti. E' veramente questo il problema centrale per la analisi delle tinture per capelli. Detti questo nome di sostanze emollienti (veramente poco appropriato ma continuo a chiamarle così perchè non so trovare un termine comprensivo più adatto) a tutte quelle sostanze più o meno untuose che per uno scopo o per l'altro, in quantità minore o maggiore vengono aggiunte alle tinture vere e proprie, dal semplice olio di vaselina (che costituisce si può dire una brillantina preistorica) fino ai moderni tensioattivi cationici, anionici e non ionici di diversa composizione e di diversa consistenza, destinati a facilitare la fissazione del colore sui capelli o per preservare un po' i capelli dall'azione ossidante e distruttiva dell'acqua ossigenata o anche per preservare dalla ossidazione le sostanze attive finchè stanno chiuse nel flacone prima del momento dell'uso quando verranno messe a contatto con l'acqua ossigenata.

Oggi ci sono appunto in commercio non solo le tinture liquide di vecchio tipo che sono soluzioni acquose o acquoso-alcooliche di *sostanze tintogene* (cioè tali che mescolate con acqua ossigenata al momento dell'uso danno origine alla sostanza colorante che si fissa sul capello) ma si ha una vera invasione di prodotti di composizione più complessa. Oltre alle tinture liquide di vecchio tipo contenenti talvolta piccole quantità di sostanze emollienti più che altro per addensare il liquido, vengono oggi molto ricercati i *coloranti in crema* (venduti in eleganti tubetti) che contengono la sostanza colorante vera e propria o la sostanza tintogena, disciolte in una crema costituita generalmente da tensioattivi cationici e non ionici. Tensioattivi anionici si trovano invece più spesso negli *shampoos* in tinta destinati a schiumeggiare quando sono usati per lavare i capelli, mentre la sostanza colorante in essi contenuta serve per tingergli nello stesso tempo. I *riflessatori* e i *cachets* servono semplicemente a dare speciali nuances ai capelli naturali o ai capelli già tinti.

Non mancano le *brillantine in tinta* e le *tinture progressive* destinate a dare ai capelli tinte sempre più scure dopo ogni applicazione sul capello: a questo tipo appartengono molte tinture i cui principi attivi sono l'acetato di piombo e l'iposolfito di sodio.

Ci sono in commercio anche tinture che contengono lanolina o sostanze simili. Molte tinture per capelli contengono anche sostanze non tintogene, designate da alcuni col nome di *coadiuvanti di tintura*. La più

comune è la resorcina che è contenuta nella maggior parte delle tinture che ho analizzato: soltanto una (campione N. 6, riferito nella mia Nota II) contiene pirocatechina.

Le tinture per capelli che sono oggi in commercio sono perciò prodotti veramente complessi che dal punto di vista analitico presentano difficoltà imprevedibili. A tutto questo si aggiunge la difficoltà di isolare e identificare le sostanze tintogene o comunque coloristicamente attive contenute qualche volta in quantità minime nelle tinture del commercio, fin anche 0,003% come per es. è stato dichiarato per il diamminofenolo sull'etichetta del campione N. 11 (eppure, facendo l'analisi con 2-3 cm³ di tintura potei chiaramente identificarlo).

Queste sostanze inoltre, una volta allontanate le diverse sostanze con funzione di antiossidanti che vengono spesso aggiunti alla parte untuosa emolliente (che costituisce anch'essa un materiale protettivo dall'ossigeno atmosferico) si ossidano con estrema facilità anche prima che per tingere i capelli siano poste a contatto con l'acqua ossigenata.

Si possono comprendere quindi le difficoltà che ho incontrato quando mi proposi di affinare il mio metodo descritto nella nota II aggiornandolo ai prodotti più moderni. Mi persuasi subito che quando si intraprende l'analisi di una tintura commerciale, è necessario prima di tutto eliminare le sostanze untuose emollienti (*) che disturbano notevolmente l'esecuzione dell'analisi cromatografica che tende ad isolare e identificare le sostanze coloranti vere e proprie e le sostanze tintogene che sono veramente i principi attivi delle tinture per capelli.

Quando si vuole fare una cromatografia e si pone sulla carta una goccia delle tinture da esaminare, questa resta coperta da un velo di sostanza untuosa che impedisce alla sostanza attiva di fare il suo cammino regolare sulla carta o almeno lo altera in modo tale da dare valori di R_f differenti da quelli che le sostanze pure danno comunemente.

Anche gli spot-tests su carta danno risultati incerti perchè questo velo untuoso che si deposita sulla goccia di soluzione fissata sulla carta disturba la reazione coi diversi reattivi che si impiegano e altera quindi le macchie colorate che si dovrebbero produrre.

Mi occupai perciò prima di tutto, di eliminare dalle tinture in esame queste sostanze untuose emollienti, in modo però da non asportare e non alterare le sostanze coloranti e le sostanze tintogene che sono i principi attivi tintoriali del prodotto commerciale.

Naturalmente i primi tentativi che feci per eliminare queste sostanze estranee untuose furono fatti estraendo la tintura in esame con diversi

(*) Mi propongo di riferire in una prossima Nota le ricerche che sto facendo per identificare tali sostanze emollienti nelle diverse tinture.

solventi organici (come indicai nella mia Nota II) ma ebbi risultati non molto buoni sia perchè il solvente organico impiegato poteva estrarre insieme alle sostanze untuose anche alcuni dei principi attivi contenuti nella tintura, sia perchè, mentre con le vecchie tinture liquide (che contenevano poco o niente sostanze emollienti) il sistema poteva ancora andare, non andava assolutamente con le moderne tinture cremose perchè queste con i solventi organici danno generalmente emulsioni molto difficili a rompere.

Rivolsi allora la mia attenzione ai metodi di cromatografia su colonna e feci i primi tentativi con una colonna di allumina preparata secondo la tecnica comune, ma non ebbi i risultati che speravo perchè, se pure riuscivo a separare almeno in parte le sostanze untuose emollienti che hanno una velocità di diffusione differente da quella delle sostanze tintogene o tintoriali contenute nel liquido in esame, l'impiego dell'allumina come assorbente non mi permetteva di risolvere il problema che sempre avevo davanti agli occhi cioè la separazione degli acidi ammino-solfonici perchè questi (come risultava da numerose prove di controllo che feci con sostanze pure) vengono fissati irreversibilmente dall'allumina.

Provai allora a fare cromatografie su colonna di silice ma vidi che non presentavano vantaggi speciali.

Risultati migliori ottenni facendo passare il liquido attraverso una colonna di cellulosa in polvere. La colonna di cellulosa si comporta come il foglio di carta quando si fanno le cromatografie su carta e la eluizione con butanol-acido acetico-acqua procede con la stessa velocità che si ha sulla carta. Le sostanze untuose emollienti, avendo una velocità di diffusione diversa da quella delle sostanze tintoriali e tintogene possono venire separate da queste.

In questo modo si possono mettere in evidenza anche gli acidi ammino-solfonici che (come avevo constatato facendo per confronto una serie di cromatografie su carta, riferite nella mia precedente nota III) (3) hanno generalmente R_f molto bassi: sono cioè trascinati più lentamente delle altre sostanze e sono gli ultimi a passare quando si eluisce la colonna: perciò occorre molto liquido eluente per poterli asportare completamente e quindi isolarli bene.

Un inconveniente della colonna di cellulosa sta nel fatto che la eluizione dura molto tempo e quelle sostanze tintogene che sono più facilmente ossidabili hanno tutto il tempo per ossidarsi e i prodotti di ossidazione colorati restano fissati sulla cellulosa.

Cercai infine di risolvere il problema usando colonne di carbone in granuli o meglio di carbone in polvere. Vidi così che il carbone trat-

teneva bene non solo le sostanze untuose emollienti ma anche i prodotti di ossidazione colorati. Però la colonna di carbone si intasa facilmente e il passaggio del solvente avviene troppo lentamente tanto che le sostanze tintogene ossidabili hanno tutto il tempo per ossidarsi e quando si sono trasformate in prodotti di ossidazione colorati, restano fissate al carbone. Così in definitiva il carbone ferma anche una parte delle sostanze tintogene che, se erano in piccole quantità, possono non ritrovarsi più nell'eluato.

Le esperienze di cromatografia su colonna mi avevano dato così molte utili indicazioni e risultati abbastanza buoni ma ancora non soddisfacenti per me, quando, mentre sperimentavo col carbone, ebbi occasione di fare un'osservazione che mi indirizzò per una nuova via che è poi quella che mi ha portato alla risoluzione dei problemi che mi ero posti.

Mi accorsi cioè che quando si acidifica con acido cloridrico la tintura contenente sostanze emollienti oppure la crema stemperata con poca acqua, la parte cremosa in essa contenuta cambia aspetto e proprietà (meglio se si riscalda) in modo tale che non resta più emulsionata nel liquido e si può per la maggior parte eliminarla per semplice filtrazione. Questa osservazione fu veramente l'uovo di Colombo per me. Sia che questa parte cremosa si separi semisolida (secondo qual'era la sostanza emolliente che la costituiva) oppure gelatinosa (e in questo caso bisogna saturare il liquido con cloruro di sodio), con la semplice filtrazione si raggiunge abbastanza bene lo scopo di eliminare dal liquido le sostanze emollienti che per trattamento con acido cloridrico vengono trasformate e insolubilizzate, mentre le sostanze tintoriali e tintogene non vengono alterate e restano sciolte nell'acqua acida. Si ottiene così una soluzione acquosa acida contenente tutte le sostanze coloristicamente attive nella quale (eliminato il disturbo delle sostanze emollienti) era allora facile svelare con la cromatografia su carta e con gli spot-tests quali erano le sostanze tintoriali o tintogene che erano contenute nelle creme o nelle tinture in esame.

La questione era così semplificata tanto che non era più neppure necessario ricorrere al mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici. Una cromatografia bidimensionale eseguita col liquido totale T (privato delle sostanze emollienti) era allora sufficiente per svelare le sostanze tintoriali o tintogene anche se il miscuglio di queste era abbastanza complesso e permetteva pure di risolvere l'altro problema rimasto in sospeso, che mi interessava molto, cioè la identificazione cromatografica degli acidi ammino-solfonici che col mio metodo sistematico fon-

dato sulle estrazioni con solventi organici, non si potevano ritrovare perchè non vengono estratti dall'etere o dall'etere acetico.

Prove di controllo mi hanno mostrato che nella parte che rimane sul filtro restano soltanto tracce di sostanze tintoriali o tintogene le quali praticamente passano tutte nel filtrato acido.

Siccome nel filtrato può rimanere talvolta emulsionata un po' di sostanza untuosa emolliente, è bene eliminarla riscaldando il liquido filtrato fin quasi all'ebollizione, aggiungervi un po' di carbone animale (mezzo grammo fino a 1 grammo) agitare per qualche minuto e quindi filtrare di nuovo. E' bene non prolungare molto il contatto del liquido caldo col carbone per evitare il pericolo che questo possa assorbire un po' di sostanze tintoriali o tintogene.

Così si ha una soluzione acquosa acida (liquido totale TA) privata delle sostanze emollienti senza aver perduto nessuna delle sostanze coloristicamente attive ed è pronta per l'analisi vera e propria.

Se però si fa la cromatografia del liquido totale acido TA così ottenuto, si possono ottenere macchie corrispondenti agli Rf dei cloridrati e non quelle corrispondenti alle basi libere: ciò può ingenerare confusioni come feci notare nella mia precedente Nota III (3).

Perciò è necessario neutralizzare più esattamente che sia possibile il liquido acido TA con ammoniaca aggiunta goccia a goccia. Allora si otterranno le macchie corrispondenti agli Rf delle basi libere.

Il cloruro ammonico che si forma in questa neutralizzazione e in generale i sali minerali disturberebbero, se in forte concentrazione, il regolare andamento della cromatografia.

Anche nei comuni trattati di cromatografia è più volte accennato al fatto che il valore degli Rf viene alterato quando nella soluzione in esame è contenuta una certa quantità di sali. Ad evitare questo inconveniente è bene usare lo stretto necessario di acido cloridrico che si aggiunge, come ho detto prima, per far separare le sostanze untuose emollienti e in conseguenza si userà la più piccola quantità di ammoniaca per neutralizzarlo. In questo caso la eliminazione dei sali dalla soluzione da cromatografare non è strettamente necessaria. E' necessaria invece in quei casi (vedi campioni 20 e 21) nei quali si deve aggiungere una soluzione satura di cloruro di sodio per separare la crema.

Per la desalificazione si possono usare i metodi descritti nei comuni trattati i quali, pur dando ottimi risultati non sono di esecuzione molto semplice. Io ho preferito in questo caso applicare il metodo che si usa spesso per purificare piccole quantità di sostanze organiche, metodo che è fondato sulla cromatografia discendente su carta e sfrutta la differenza di diffusione dei sali minerali che rimangono vicino al punto di

partenza mentre le sostanze organiche vengono eluite rispettando il loro valore cromatografico nel solvente impiegato. In pratica si striscia sulla carta al punto di partenza la soluzione in esame da purificare, caricandola più volte.

E' sufficiente un cammino di 8 cm e quindi si prende un foglio di carta Schleicher e Schüll lungo 10-12 cm compresa la opportuna piegatura per appoggiarlo. Sulla vaschetta superiore contenente il solvente A (butanolo-acido acetico-acqua 4 : 1 : 5) si mette il foglio ripiegato come si suole fare nelle comuni cromatografie discendenti. Sotto al foglio si pone un recipiente per raccogliere il liquido eluito che passa privo dei sali. Si continua la eluizione finchè non sono più visibili sulla carta alcune tracce delle sostanze organiche trascinate dal solvente. Per assicurarsi che sulla carta non era rimasta fissata alcuna sostanza organica, si spruzza la carta (dopo averla asciugata) con para-dimetil-amminobenzaldeide o con altro reattivo adatto per rivelare le sostanze tintoriali o tintogene, compresi gli acidi ammino-solfonici che sono gli ultimi a passare.

Nel recipiente sottostante si raccoglie così il liquido totale neutro TN, privato delle sostanze emollienti e dei sali. Questo liquido si può allora sottoporre alla cromatografia sviluppando poi i cromatogrammi ottenuti come al solito con la vainiglina o con la para-dimetil-ammino-benzaldeide: generalmente è però sufficiente l'osservazione alla luce di Wood.

La semplice cromatografia ascendente va bene nei casi più semplici quando nella tintura sono contenute poche sostanze tintogene con Rf molto differenti ma per le moderne tinture che hanno composizione più complicata con sostanze che hanno qualche volta Rf molto vicini è meglio fare la cromatografia bidimensionale su carta Schleicher e Schüll n. 2043 MgJ, con la piccola vaschetta descritta nella mia Nota III (3) usando come solvente A butanolo-acido acetico-acqua 4:1:5 e come solvente B butanol-etanolo-acqua 4:1:5.

La cromatografia bidimensionale è però necessaria per risolvere alcuni casi che con la cromatografia semplice si potrebbero risolvere soltanto con difficoltà per es. per distinguere la para-fenilen-diammina dalla para-toluilen-diammina (*).

* * *

Il mio metodo sistematico di estrazioni successive con solventi organici come è descritto nella mia Nota II e questo nuovo metodo sopra

(*) E' questo un problema importante perchè in alcuni paesi (Germania, Svizzera, Francia) è espressamente vietato l'uso della para-fenilen-diammina mentre è, almeno tacitamente permesso (non so se a ragione o a torto) l'impiego della para-toluilen-diammina.

descritto fondato sulla cromatografia bidimensionale del liquido depurato, si completano a vicenda e con lo stesso campione si possono applicare tutti e due: l'uno controlla l'altro.

Concludendo, il *modo di operare* che applico ora comunemente per l'analisi delle tinture per capelli si può riassumere così:

2-3 g della tintura o della crema in esame vengono mescolati con 10 cm³ circa di acqua e, aggiungendo goccia a goccia acido cloridrico, si porta il liquido a pH nettamente acido: si riscalda fin quasi all'ebollizione e poi si lascia raffreddare e si filtra. Se la crema si separa allo stato semisolido, è facile filtrarla: se invece si separa gelatinosa occorre saturare il liquido con cloruro di sodio per coagularla in modo da poterla filtrare.

Il liquido filtrato si riscalda poi fin quasi all'ebollizione, si aggiunge un po' di carbone animale (0,5-1 g) si agita per qualche minuto e si filtra di nuovo.

Si ha così il liquido totale acido TA che si può sottoporre all'analisi per successive estrazioni come è descritto nella mia Nota II.

Una parte di questo liquido totale acido TA viene poi neutralizzata aggiungendovi goccia a goccia ammoniacca e infine viene desalificata (se è necessario), con l'artificio sopra descritto.

Il liquido totale neutro TN così ottenuto viene infine sottoposto alla cromatografia bidimensionale che ci può rivelare allora tutti i costituenti coloristicamente attivi che erano contenuti nella tintura o nella crema esaminata, compresi gli acidi ammino-solfonici.

I risultati ottenuti vengono infine controllati con gli spot-tests colorati su carta.

* * *

Feci naturalmente numerose prove di controllo con miscele artificiali da me preparate con sostanze pure e soltanto quando fui persuasa che il metodo andava bene, lo applicai a diversi campioni del commercio acquistati in vari negozi di cosmetici o da diversi parrucchieri, scegliendo opportunamente campioni dei diversi tipi di tinture comunemente usati cioè non solo tinture semplici contenenti poco o niente sostanze emollienti ma anche creme colorate, riflessatori, shampoos, brillantine, ecc.

Riferirò qui sotto i risultati ottenuti con l'analisi di 11 campioni del commercio alcuni dei quali di provenienza francese, svizzera e tedesca. Siccome queste analisi costituiscono una continuazione della serie di 10 analisi descritte nella mia nota precedente II, numererò i campioni esaminati in questa Nota con numeri 11 e seguenti.

TAVOLA I
Cromatogrammi dei campioni 11, 13, 14, 15, 16, 17

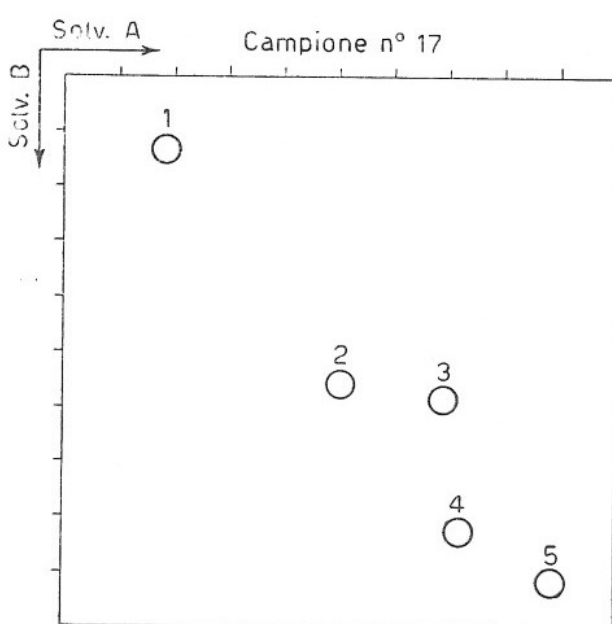
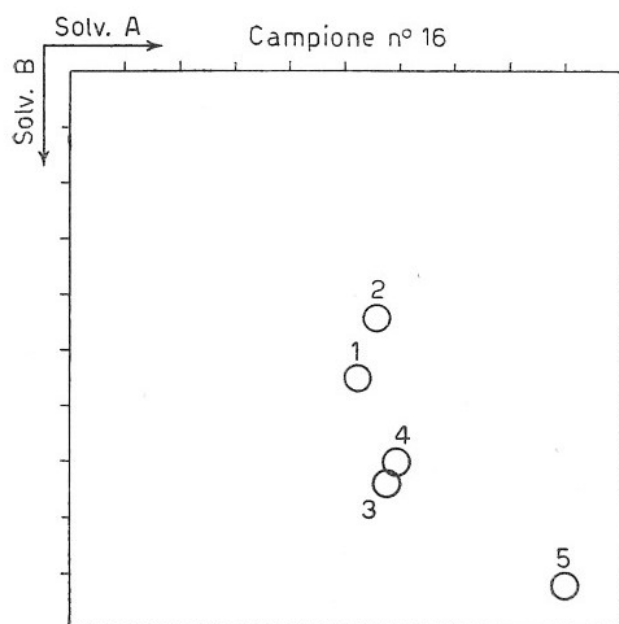
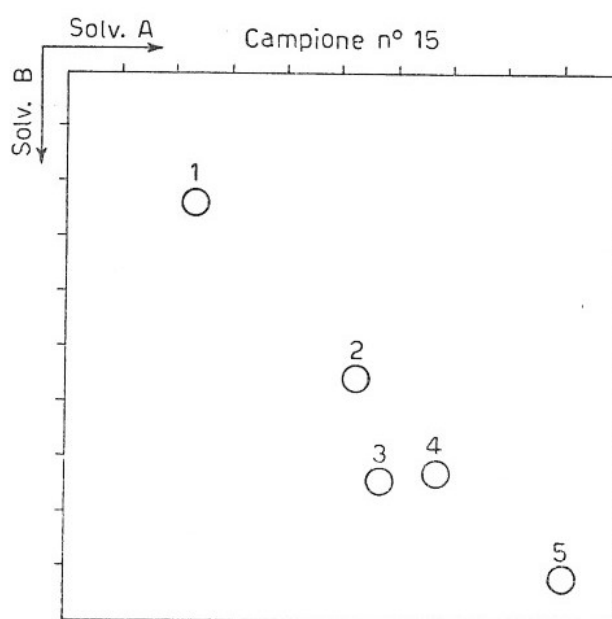
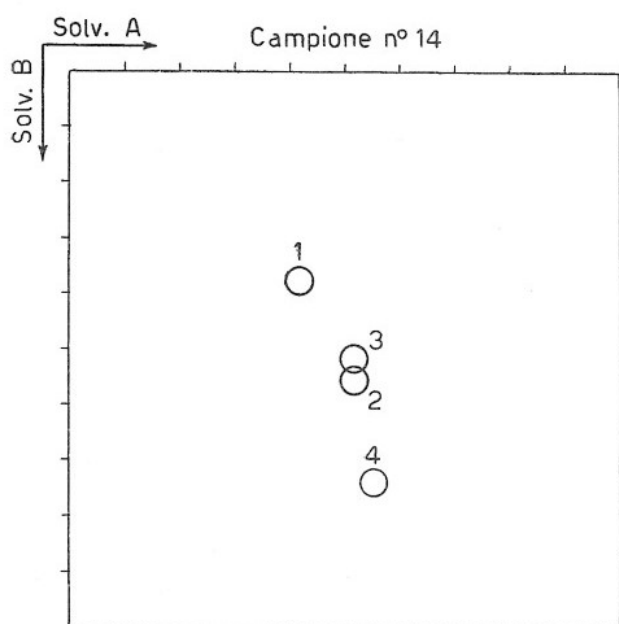
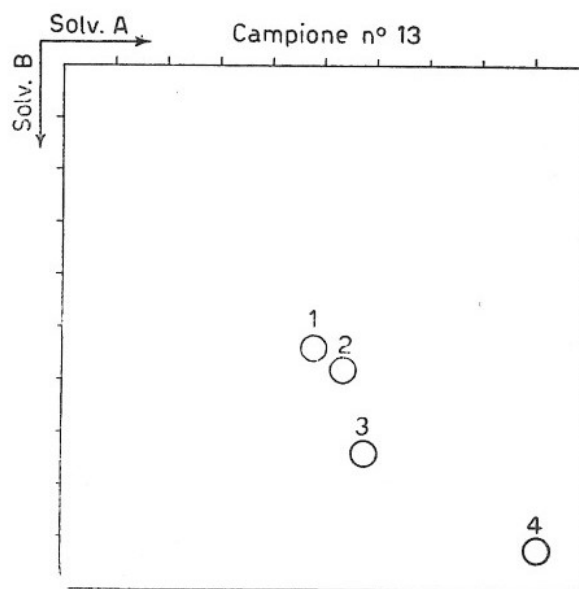
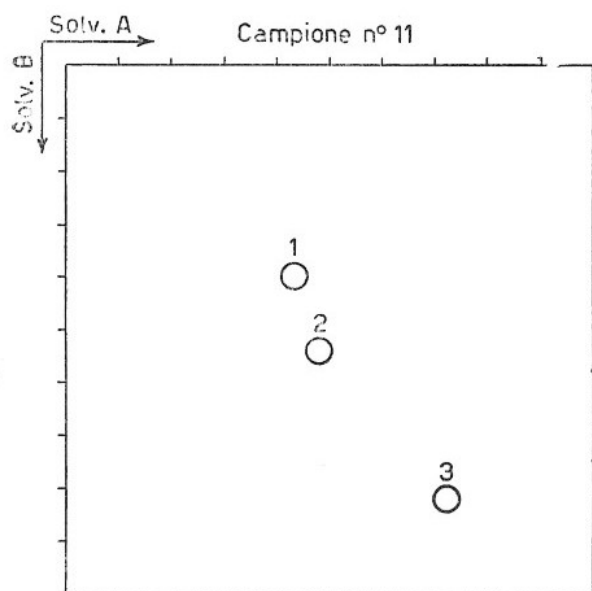
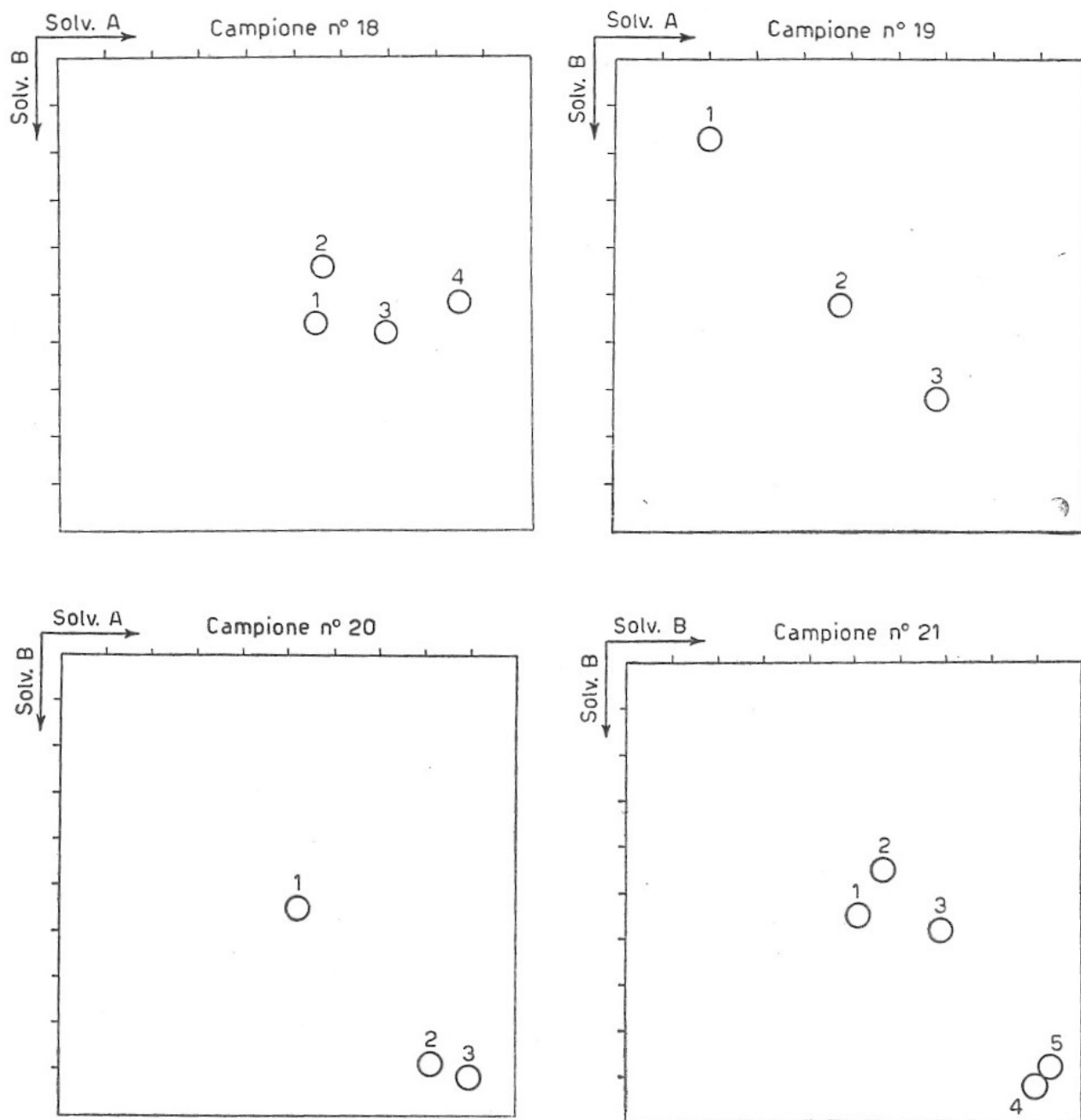


TAVOLA II

Cromatogrammi dei campioni 18, 19, 20, 21



Oltre a questi, ho esaminato anche altri campioni nei quali però è tanto evidente la presenza di acetato di piombo e iposolfito di sodio che non vale la pena di descrivere qui come si possono analizzare. Gli altri campioni dei quali qui sotto descrivo l'analisi contengono tutti mescolanze di sostanze tintoriali o tintogene le più svariate. Degno di nota è il fatto che tutti contengono fenilen-diammina o sostanze simili, cioè quelle sostanze per le quali l'art. 7 della Legge italiana 30 ottobre 1924, n. 1938 prescrive che portino sull'etichetta l'indicazione: « può essere nocivo ».

ANALISI DI ALCUNI CAMPIONI DI TINTURE PER CAPELLI DEL COMMERCIO

Campione N. 11

Il campione n. 11 non è una tintura vera e propria ma un riflettore che viene venduto in flaconi di circa 20 cm³ forniti di tappo contagocce. Alcune gocce di liquido che vi è contenuto vengono mescolate con poca acqua e servono a dare ai capelli un riflesso nella tinta desiderata. (« Cenere » nel campione analizzato). Il liquido in esame, di colore scuro, non presenta indizio di sostanze untuose emollienti. Ha reazione debolmente acida.

Per l'analisi, 2-3 cm³ di questo liquido vengono diluiti con poca acqua e riscaldati leggermente. Si aggiunge qualche goccia di acido cloridrico fino a reazione nettamente acida. Si riscalda poi fino all'ebollizione e dopo aver aggiunto un po' di carbone animale si filtra. Dopo raffreddamento si neutralizza con ammoniacca e si analizza infine con la cromatografia bidimensionale, con la piccola vaschetta da me descritta nella Nota III (vedi Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,43	0,40	diammino-fenolo
2	0,48	0,54	p-fenilen-diammina
3	0,72	0,82	o-ammino-fenolo

Per conferma ho applicato poi al liquido acido il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici descritto nella Nota II. La frazione 1 (estratta con etere in ambiente acido) non contiene alcuna sostanza tintoriale o tintogena. La frazione 2 ha mostrato nettamente la presenza di p-fenilen-diammina mentre la frazione 3 rivela la presenza di o-ammino-fenolo e di diammino-fenolo (Confronta campione n. 6). Gli spot-tests confermano i risultati ottenuti con la cromatografia.

L'etichetta del flacone portava la seguente indicazione della composizione: p-fenilen-diammina 0,2%. diammino-fenolo 0,003% e o-ammino-fenolo 0,007% e anche la dicitura « può essere nocivo ».

Campione N. 12

Anche questo campione non è una tintura vera e propria ma un riflettore che viene messo in commercio in piccoli flaconi contenenti una sospensione cremosa madreperlacea di color rosso. Ha reazione neutra.

2-3 cm³ del campione in esame sono stati mescolati con circa 10 cm³ di acqua calda e acidificati con poco acido cloridrico che provoca la separazione della parte cremosa.

Dopo una prima filtrazione, il liquido filtrato si riscalda fino alla ebollizione: si aggiunge allora circa 1 grammo di carbone animale, si agita per pochi minuti e si filtra. Così si eliminano le ultime tracce di sostanza cremosa che può rimanere emulsionata nel liquido. Si filtra il liquido rosso e si neutralizza con ammoniaca.

La cromatografia bidimensionale ascendente eseguita con questo liquido mostra soltanto la presenza di nitro-para-fenilen-diammina.

Rf solvente A 0,67

Rf solvente B 0,73

e gli spot-tests colorati su carta confermano i risultati della cromatografia.

Anche applicando per controllo il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici si rivela soltanto la presenza di nitro-para-fenilen-diammina. E' da notare che con questo metodo la nitro-p-fenilen-diammina si ritrova tanto nell'estratto con etere in ambiente acido quanto nell'estratto con etere in ambiente alcalino.

L'etichetta del campione N. 12 portava soltanto l'indicazione del colore e il marchio della Ditta, ma non aveva l'indicazione « può essere nocivo ».

Campione N. 13

Il campione esaminato è una crema che viene venduta in tubetti e deve essere mescolata con acqua ossigenata al momento dell'uso. La crema è di colore grigio e di aspetto madreperlaceo. Ha reazione leggermente alcalina. Ha l'odore caratteristico dell'acido tioglicolico. Sapevo infatti che in alcune tinture si aggiunge un po' di acido tioglicolico (o sostanze analoghe) che favorisce l'attacco della tintura al capello e funziona anche come antiossidante delle sostanze tintogene contenute nella tintura. Non ho fatto ricerche speciali per identificarlo: bastava il suo odore per riconoscere la sua presenza. Mi sono limitata ad assicurarmi che non disturbasse il regolare andamento dell'analisi.

Per l'analisi si prelevano circa 2-3 g di crema e si stemperano con circa 10 cm³ di acqua, si aggiunge qualche goccia di acido cloridrico e si riscalda per breve tempo: la parte cremosa che si separa dopo raffreddamento viene allontanata per filtrazione. Per togliere via dal liquido le ultime tracce di sostanze cremose viene poi aggiunto al liquido riscal-

dato fin quasi all'ebollizione, un po' di carbone animale, si agita e si filtra dopo pochi minuti.

Il liquido filtrato (liquido totale TA) viene infine neutralizzato con ammoniaca e dopo averlo desalificato (se si ritiene necessario), viene sottoposto alla cromatografia bidimensionale (Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,48	0,54	para-fenilen-diammina
2	0,53	0,58	meta-fenilen-diammina
3	0,57	0,74	para-ammino-fenolo
4	0,90	0,92	resorcina

I risultati ottenuti con la cromatografia bidimensionale vengono poi controllati con gli spots colorati e sottoponendo il liquido totale TA al mio metodo di analisi sistematica di estrazione.

Nella frazione 1 è evidente la presenza di resorcina. Nella frazione 2 si possono distinguere con la cromatografia la meta-fenilendiammina e la para-fenilen-diammina e nella frazione 3 il para-ammino-fenolo.

La tintura in crema N. 13 contiene dunque, oltre all'acido tioglicolico anche resorcina, meta-fenilendiammina, para-fenilen-diammina e para-amminofenolo. Sull'etichetta del tubetto è indicata la seguente composizione: fenilen-diammina (meta e para) 2%, ammino-fenolo 0,5%, resorcina 1%.

L'etichetta portava anche scritto: «può essere nocivo».

Campione N. 14

Il campione N. 14 è una crema di colore grigio chiaro, venduta in tubetti, che al momento dell'uso viene mescolata con acqua ossigenata. Ha reazione leggermente alcalina.

Per l'analisi si prelevano, come al solito, 2-3 g di crema che viene stemperata in circa 10 cm³ di acqua calda e poi acidificata con poco acido cloridrico. La parte cremosa si separa galleggiante sul liquido e si può agevolmente toglier via per filtrazione. Per eliminare le ultime tracce di crema che può rimanere ancora emulsionata nel liquido, questo si riscalda rapidamente fino all'ebollizione previa aggiunta di un po' di carbone animale. Si agita per qualche minuto e si filtra (liquido totale TA).

Dopo esatta neutralizzazione con ammoniaca, il liquido totale TN viene sottoposto alla cromatografia bidimensionale (Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,42	0,38	diammino-fenolo
2	0,52	0,56	p-toluilen-diammina
3	0,52	0,51	glicina
4	0,55	0,74	p-ammino-fenolo

Si vede da questo cromatogramma che se si fosse fatta una cromatografia semplice con butanolo-acido acetico-acqua non si sarebbe potuto distinguere la glicina dalla para-toluilen-diammina poichè in questo solvente hanno lo stesso Rf 0,52. Facendo invece la cromatografia bidimensionale si può distinguere la prima (Rf 0,51) dalla seconda (Rf 0,56) col solvente B.

Questa distinzione è ancora più chiara se si applica al liquido totale TA il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici perchè in tal caso la para-toluilen-diammina si ritrova nella frazione 2 (estratto con etere in ambiente alcalino) mentre la glicina si ritrova nell'estratto 1 (estratto con etere in ambiente acido).

Il campione N. 14 contiene dunque para-toluilen-diammina, para-ammino-fenolo, 2,4-diammino-fenolo e glicina.

L'etichetta sul tubetto riportava la composizione seguente: para-toluilen-diammina 2%, ammino-fenoli 1%. Il tubetto portava anche l'indicazione: « può essere nocivo ».

Campione N. 15

Il campione N. 15 è una crema, che viene venduta in tubetti: al momento dell'uso viene mescolata con acqua ossigenata. La crema è di colore bianco giallastro che diviene scuro quando si lascia all'aria o quando si mescola con acqua ossigenata. Ha reazione nettamente alcalina.

Per l'analisi, come al solito, si prelevano 2-3 g di crema, si stemperano con circa 10 cm³ di acqua calda e si aggiunge goccia a goccia acido cloridrico fino a reazione acida. Dopo raffreddamento si filtra: così sul filtro rimane la parte cremosa semisolida.

Al liquido filtrato scaldato fino all'ebollizione si aggiunge poi un po' di carbone animale, si agita per qualche minuto e si filtra. Il liquido limpido TA che passa sotto al filtro viene infine neutralizzato esattamente con ammoniaca e desalificato, se si ritiene opportuno.

Con questo liquido TN ho eseguito la cromatografia bidimensionale. (Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,23	0,24	acido diammino-difenilammino-solfonico
2	0,52	0,55	para-toluilen-diammina
3	0,57	0,74	para-ammino-fenolo
4	0,67	0,73	nitro-para-fenilen-diammina
5	0,90	0,91	resorcina

I risultati ottenuti vengono poi controllati sottoponendo il liquido TA al mio metodo sistematico di analisi per successive estrazioni. Con questo metodo e con gli spot-tests colorati su carta si conferma così la presenza delle sostanze rivelate dalla cromatografia bidimensionale, eccettuato l'acido solfonico che non viene estratto dai solventi da me usati.

La tintura N. 15 contiene quindi acido diammino-difenilammino-solfonico, para-toluilen-diammina, nitro-para-fenilendiammina, para-amminofenolo e resorcina.

Sul tubetto non viene riferita la composizione del prodotto ma è soltanto indicato « può essere nocivo ».

Campione N. 16

Il prodotto, messo in commercio da una ditta francese, è costituito da una crema di color grigio chiaro a reazione alcalina.

Dal tubetto si prelevano 2-3 g di crema che viene stemperata con 10 cm³ di acqua calda. Aggiungendo poco acido cloridrico la sostanza emolliente cremosa si separa e si può agevolmente allontanare per filtrazione. Il liquido filtrato si riscalda all'ebollizione, si aggiunge un po' di carbone animale, si agita per qualche minuto e si filtra (liquido totale TA).

Il filtrato si neutralizza aggiungendo ammoniaca goccia a goccia e,

se necessario, si desalifica. Con questo liquido TN si fa la cromatografia bidimensionale (Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,52	0,55	para-toluilen-diammina
2	0,56	0,44	acido para-ammino-difenil- ammino-solfonico
3	0,57	0,74	para-ammino-fenolo
4	0,59	0,70	meta-toluilen-diammina
5	0,90	0,92	resorcina

I risultati ottenuti sono stati confermati dagli spot-tests e dall'analisi eseguita sul liquido totale TA col mio metodo di estrazioni successive con solventi organici.

Mentre nella frazione 1 si ritrova resorcina, nella frazione 2 si riconosce la presenza di meta-toluilen-diammina e di para-toluilen-diammina, nella frazione 3 è contenuto para-amminofenolo.

L'acido solfonico con questo mio metodo non si può rivelare.

La crema esaminata portava sull'etichetta la composizione seguente: meta e para-toluilen-diammina, ammino-fenolo e resorcina e anche, ben chiara, la dicitura: « può essere nocivo ».

Campione N. 17

Il campione N. 17 è una crema che viene venduta in tubetti. Al momento dell'uso si mescola con acqua ossigenata. La crema ha colore ocra e reazione alcalina.

Per l'analisi si prelevano come al solito 2-3 g di crema e si opera come è stato indicato per le creme precedenti. Il liquido totale TA viene neutralizzato e il liquido TN viene infine sottoposto alla cromatografia bidimensionale (Tavola I).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,19	0,13	acido para-fenilen-diammino- solfonico
2	0,50	0,55	para-toluilen-diammina
3	0,69	0,58	metolo
4	0,72	0,82	orto-ammino-fenolo
5	0,89	0,91	resorcina

Al liquido totale TA si applica infine per controllo il mio metodo sistematico per estrazione con diversi solventi organici. Con questo metodo e con gli spot-tests colorati su carta si ha la conferma della presenza delle sostanze rivelate dalla cromatografia bidimensionale (eccetto l'acido solfonico).

La tintura N. 17 contiene dunque resorcina, para-toluilen-diammina, orto-ammino-fenolo, metolo e acido para-fenilen-diammino-solfonico.

Il tubetto della tintura oltre il nome della ditta non portava altra indicazione. La dicitura « può essere nocivo » si trovava sulla scatola di cartone che racchiudeva il tubetto.

Campione N. 18

Il campione, messo in commercio da una ditta tedesca, è costituito da un flacone contenente 30 cm³ di liquido denso di colore rosso scuro e da un secondo flacone di egual volume contenente acqua ossigenata. Il liquido in esame è nettamente alcalino.

L'analisi del campione viene eseguita nella maniera descritta per i campioni precedenti: acidificazione con poco acido cloridrico, riscaldamento e filtrazione dopo raffreddamento per separare la crema giallina che resta sul filtro. Il filtrato si riscalda fino alla ebollizione, si aggiunge un po' di carbone animale e si filtra dopo pochi minuti. Si ha così il liquido totale TA di colore giallo e perfettamente limpido che viene sottoposto alla cromatografia bidimensionale, dopo averlo neutralizzato e desalificato, se si ritiene necessario (Tavola II).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,54	0,56	para-toluilen-diammina
2	0,56	0,44	acido para-ammino-difenil- ammino-solfonico
3	0,69	0,58	metolo
4	0,85	0,52	acido picrammico

Il restante del liquido TA viene analizzato per controllo seguendo il mio metodo sistematico per estrazione con solventi organici.

I risultati ottenuti con la cromatografia dei singoli estratti e con gli spot-tests colorati su carta confermano la presenza delle sostanze messe in rilievo dalla cromatografia bidimensionale eccetto l'acido solfonico che, come tutti gli acidi solfonici, non si può svelare col mio metodo di estrazione.

Il campione N. 18 contiene quindi acido para-ammino-difenilammino-solfonico, para-toluilen-diammina, acido picrammico e metolo.

L'etichetta sul flacone riportava la seguente composizione del liquido calcolato come liquido totale dopo che i due flaconi erano stati mescolati insieme per la tintura dei capelli:

Acqua 91%, acqua ossigenata 4%, ammoniaca 3%, para-toluilen-diammina 0,6%, monometil-para-amminofenolo 0,6%, picrammato di sodio 0,3%, acido para-ammino-difenilammin-solfonico 0,5%.

Il flacone portava scritto da una parte: « garantita innocua » e dall'altra parte: « può essere nocivo ».

Campione N. 19

La tintura N. 19 è una crema che viene venduta in tubetti. La stessa tintura si trova in commercio anche sotto forma di un liquido denso che viene venduto in flaconi. Ho esaminato sia il campione in crema che quello liquido, naturalmente avendo cura di scegliere lo stesso colore. Indicherò col N. 19a il campione in crema e col N. 19b il campione liquido.

N. 19a

La crema da me esaminata è di colore rosso scuro. Ha reazione alcalina. Poichè la crema viene venduta esclusivamente per uso dei parrucchieri non è accompagnata dal flacone dell'ossidante: l'acqua ossigenata viene venduta ai parrucchieri a parte già stabilizzata in confezioni da 1 litro e viene poi unita con la crema al momento dell'uso.

Si prelevano circa 2 grammi di crema, si stemperano con circa 15 cm³ di acqua calda e si aggiunge goccia a goccia acido cloridrico fino a reazione acida. Dopo raffreddamento si separa una crema semisolida giallastra. Si filtra e dopo aver scaldato quasi all'ebollizione il liquido, si addiziona di circa 1 g di carbone animale, si agita per qualche minuto e si filtra. Il liquido totale acido TA è ora pronto per l'analisi.

Parte di questo liquido viene infine neutralizzata con ammoniaca e, se si ritiene necessario, privata dei sali come è stato indicato prima. Il liquido TN si sottopone infine alla cromatografia bidimensionale. (Vedi Tavola II).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,20	0,19	acido 2-ammino-fenol-solfonico
2	0,48	0,53	p-fenilen-diammina
3	0,69	0,72	nitro-p-fenilen-diammina

Gli spot-tests che ho eseguito sulle macchie ottenute con le cromatografie corrispondono alle colorazioni delle sostanze che la cromatografia ha messo in evidenza.

Per controllo ho applicato alla porzione di liquido acido TA rimanente il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici. Nella frazione 1 ho trovato la nitro-p-fenilen-diammina, nella frazione 2 la para-fenilen-diammina e ancora la nitro-p-fenilen-diammina. La frazione 3 non conteneva alcuna sostanza tintoriale o tintogena. La presenza dell'acido ammino-fenol-solfonico che col mio metodo di estrazione non si può mettere in evidenza risultava invece chiara dalla cromatografia bidimensionale eseguita sul liquido neutro TN.

Nella tintura N. 19a è contenuta quindi nitro-p-fenilen-diammina, p-fenilen-diammina e acido 2-ammino-fenol-solfonico. L'etichetta portava indicata per questa tintura la seguente composizione: p-fenilen-diammina 0,75% e la dicitura « può essere nocivo ».

N. 19b

Come ho detto prima, questa tintura è la stessa della precedente soltanto viene venduta in un flacone di circa 15 cm³. Insieme al flacone contenente le sostanze coloristicamente attive viene fornito al pubblico un flaconcino di egual volume contenente acqua ossigenata. Per l'analisi ho proceduto come per la tintura in crema ed ho ottenuto gli stessi risultati.

Molte ditte di cosmetici mettono in commercio le tinture per capelli sia sotto forma di crema che sotto forma di liquido. In questa nota ho voluto descrivere in particolare il metodo per poter analizzare le sostanze tintoriali o tintogene quando sono incorporate in una crema. Di questo campione ho analizzato appositamente le due forme « crema » e « liquido » per assicurarmi che nell'eliminare la crema non si perdesse qualche sostanza coloristicamente attiva in essa contenuta. E' vero che nella crema precipitata con acido cloridrico ne rimangono trascinate in piccola quantità, ma ne restano sempre abbastanza nel liquido per poterle identificare.

Campione N. 20

Il campione N. 20 è costituito da due flaconi A e B. Mentre il flacone B contiene, come al solito acqua ossigenata, il flacone A contiene la tintura vera e propria.

Si tratta di 20 cm³ di un liquido denso con reazione alcalina e con odore ammoniacale. Il liquido è incolore ma diviene di colore bleu intenso appena si apre il flacone e il liquido viene a contatto con l'aria.

A circa 5 cm³ di liquido si aggiunge goccia a goccia acido cloridrico diluito fino a reazione acida: si svolge forte odore di anidride solforosa. Anche riscaldando non si separa una crema semisolido come avviene con le altre tinture, ma si ha una gelatina che non si può filtrare. Se si aggiunge allora una soluzione concentrata di cloruro di sodio e si riscalda, la gelatina, dopo raffreddamento si coagula e si può allora separare per filtrazione. Il liquido filtrato si riscalda all'ebollizione e dopo averlo mescolato con circa 1 g di carbone animale si agita per qualche minuto e si filtra: così si ottiene un liquido limpido privo delle sostanze emollienti che erano prima contenute nella tintura.

Questo liquido totale TA viene prima neutralizzato con ammoniaca e poi privato dei sali minerali che contiene nella maniera indicata nella prima parte della presente Nota: il liquido totale TN viene infine sottoposto alla cromatografia bidimensionale (Tavola II).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,52	0,55	p-toluilen-diammina
2	0,82	0,89	p-ammino-difenil-ammina
3	0,90	0,92	resorcina

Per controllo si applica poi al restante del liquido totale TA il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici come è descritto nella mia Nota II. Gli spot-tests e le cromatografie delle diverse frazioni hanno confermato pienamente i risultati ottenuti con la prima cromatografia bidimensionale.

Il campione 20 contiene dunque oltre a quantità notevoli di un solfito, resorcina, p-toluilen-diammina e p-ammino-difenil-ammina.

L'etichetta sul flacone portava la dichiarazione: « la tintura è a base di p-toluilen-diammina e suoi derivati » e inoltre la dicitura « innocua ».

Campione N. 21

Il campione N. 21 è uno shampoo in tinta, fabbricato da una Ditta svizzera. Differisce da tutti gli altri prodotti che ho esaminati perchè viene messo in commercio in una busta di carta nella quale sono chiuse due buste più piccole. La bustina A contiene una polvere grigia scura, untuosa, che costituisce lo shampoo in tinta vero e proprio. La bustina B contiene una polvere bianca. Al momento dell'uso si mescola il conte-

nuto delle due bustine con poca acqua in modo da formare una pasta che si applica sui capelli asciutti. Dopo circa mezz'ora si lava con acqua frizionando fino ad avere la schiuma: infine si lava con acqua (contenente un po' di aceto).

La polvere grigia scura contenuta nella bustina A è solubile nell'acqua calda e la soluzione ha reazione alcalina. L'analisi di questa polvere è stata particolarmente difficoltosa perchè essa è costituita per la maggior parte di tensioattivi anionici dotati di forte potere schiumogeno ed emulsionante che rendono difficile la loro separazione dal liquido acquoso contenente le sostanze tintogene.

Quando si aggiunge acido cloridrico alla polvere A stemperata in poca acqua calda non si separa la sostanza cremosa semisolida insolubile come avviene con la maggior parte delle altre tinture che ho esaminate, ma si forma una emulsione densa che non si può filtrare. Soltanto aggiungendo una soluzione conc. di cloruro di sodio si riesce a separarla tanto da poterla filtrare.

Le sostanze tintoriali e tintogene che vi erano contenute rimangono disciolte nell'acqua. Il liquido acido TA ottenuto dopo riscaldamento con carbone animale, viene neutralizzato con ammoniaca e infine viene desalificato nel modo indicato nella prima parte della presente Nota.

Ottenuto il liquido totale TN così privato dei tensioattivi e dei sali, si può allora sottoporlo alla cromatografia bidimensionale (Tavola II).

Macchia	Rf solvente A	Rf solvente B	corrispondente a
1	0,52	0,55	p-toluilen-diammina
2	0,56	0,44	acido para-ammino-difenil- -ammino-solfonico
3	0,69	0,58	metolo
4	0,90	0,92	resorcina
5	0,93	0,88	nitro-orto-amminofenolo

I risultati ottenuti vengono infine controllati applicando al liquido acido, dopo l'ebollizione con carbone animale il mio metodo sistematico di estrazione con solventi organici.

Nella frazione 1 (estratto con etere in ambiente acido) si rivela la presenza di resorcina e di nitro-orto-amminofenolo, nella frazione 2

(estratto con etere in ambiente alcalino) si trova la para-toluilen-diammina e nella frazione 3 (estratto con etere acetico in ambiente di bicarbonato di sodio) si trova metolo e ancora nitro-orto-ammino-fenolo.

L'acido solfonico che col mio metodo di estrazione non viene estratto dai solventi organici è rivelato dalla precedente cromatografia bidimensionale sopra descritta.

La bustina B contiene, come ho detto prima, una polvere bianca che si scioglie nell'acqua calda dando un liquido a pH alcalino. Questa soluzione libera lo iodio del KJ ed è costituita evidentemente dalla sostanza destinata ad ossidare le sostanze tintogene contenute nello shampoo. Credevo che fosse il composto urea + H_2O_2 che in altri casi viene impiegato ma ho constatato però che si tratta di un persale e precisamente di perborato sodico. Riscaldato in un crogiolo si rigonfia: dopo calcinazione lascia un residuo salino che dà le reazioni dell'acido borico e del sodio.

Il campione N. 21 contiene dunque nella bustina A lo shampoo vero e proprio costituito da tensioattivi anionici schiumogeni mescolati con resorcina, metolo, para-toluilen-diammina, nitro-orto-ammino-fenolo e acido para-ammino-difenil-ammino-solfonico e nella bustina B perborato di sodio.

Sulla busta del campione esaminato non è indicata la composizione ma soltanto il marchio della Ditta e il tono di colore che produce (nel caso da me esaminato « nero »). C'è anche l'indicazione: « può essere nocivo ».

• • •

Voglio concludere questa mia esposizione facendo rilevare che sia col metodo sistematico di estrazioni successive con solventi organici descritto nella mia Nota II, sia col metodo di cromatografia bidimensionale descritto in questa Nota IV si possono eseguire analisi delle più diverse tinture per capelli che sono oggi in commercio. Questi miei metodi hanno soprattutto il vantaggio della semplicità e possono essere messi a profitto anche nei laboratori più modesti non forniti di apparecchiature speciali.

Il chimico che domani dovrà fare l'analisi di qualche tintura per capelli non dovrà però riposare fra due guanciali perchè la scienza cammina sempre e la tecnica progredisce continuamente onde è probabile che in un avvenire anche prossimo possa trovarsi di fronte a tinture contenenti altre sostanze tintoriali o tintogene diverse da quelle oggi usate e che potrebbero sfuggire ai metodi da me indicati. Già si trovano in let-

teratura indicati nuovi brevetti per fabbricare tinture per capelli con derivati naftochinonici o antrachinonici. Perciò l'analista dovrà esser pronto ad affrontare nuovi problemi anche fuori dei binari tracciati da me.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) JACOBELLI TURI C. - Rend. Istituto Sup. Sanità, 19 : 461 (1956).
 - (²) JACOBELLI TURI C. - Rend. Istituto Sup. Sanità, 20 : 370 (1957).
 - (³) JACOBELLI TURI C. - Rend. Istituto Sup. Sanità, 21 : 748 (1958).
-