



Roberto Zingales

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica, Palermo  
robertozingales@outlook.it

# IL METODO DI MARSH: IL PRIMO TEST AFFIDABILE PER INDIVIDUARE GLI AVVELENAMENTI DA ARSENICO

*L'arsenico, usato per secoli come veleno e pigmento, era difficile da individuare fino all'Ottocento. James Marsh sviluppò un metodo sensibile per rilevarlo trasformandolo in arsina, poi depositata su superfici come prova forense. Il test rivoluzionò i processi per avvelenamento, pur richiedendo reagenti puri e notevole abilità tecnica.*

L'arsenico è un elemento ampiamente distribuito in Natura: tra i minerali, è presente, soprattutto, sotto forma di solfuri: solfopirite (contenente anche ferro), orpimento (dal latino *auri pigmentum*, per il suo colore giallo), *realgar*, nome attribuito dagli alchimisti arabi a un minerale rosso-arancio, chiamato *sandracca* da Aristotele. Gli Egizi li facevano estrarre dagli schiavi, per la tossicità del loro particolato, e li adoperavano come pigmenti; già nel 3000 a.C., erano usati, consapevolmente o no, per la produzione del bronzo, poi sostituiti da quelli di stagno, meno nocivi. Nel V secolo a.C., Olimpiodoro notò che, riscaldando all'aria questi solfuri, sublimava un vapore bianco, che poi si depositava sotto forma di polvere, l'*arsenico bianco* ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), che, per le sue note e apprezzate proprietà venefiche, è stato ben presto utilizzato sia come topicida, che per eliminare personaggi di alto rango (come qualche imperatore romano, e probabilmente papa Pio III e Clemente XIV), o comuni mortali. Nel '500 Caterina de' Medici chiamò a Parigi due speziali italiani per prepararle cosmetici e veleni [1]; nella Palermo seicentesca, Giulia Tofana distribuiva un'acqua contenente arsenico, piombo e antimonio,



JAMES MARSH  
Illustration taken from W. T. Vincent's "The Records of the Woolwich District," Volume I, Woolwich and Virtue and Company, London, 1888-89, page 340

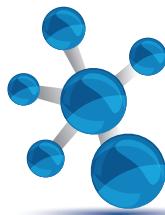
Ritratto di James Marsh, tratto da S.H. Webster, *Journal of Chemical Education*, 1947 24(10), 487

l'*acqua tofana*, e nel secolo successivo Giovanna Bonanno, la vecchia dell'aceto, rivendeva a mogli o mariti desiderosi di riaccquistare la libertà una soluzione acetica di  $\text{As}_2\text{O}_3$ , che gli speziali preparavano e vendevano come topicida.

Il successo di questo veleno era legato al fatto che è inodore, e il suo leggero sapore è mascherato da quello delle bevande e dei cibi con i quali può essere facilmente mescolato; inoltre, provoca sintomi molto simili a quelli del colera, o che possono essere attribuiti a semplici disturbi intestinali. Per questo, almeno fino alla fine del '700, non è mai stato facile individuare i casi di avvelenamento

da arsenico: mancavano metodi analitici efficaci, e i tribunali dovevano affidarsi alla confessione dei sospettati (spesso agevolata dalla tortura) o a metodi empirici, come la somministrazione dell'arsenico a un cane, per paragonarne gli effetti con quelli manifestati dalla vittima.

Accanto agli avvelenamenti intenzionali, cominciarono poi a verificarsi anche quelli accidentali, per l'uso, sempre più diffuso, dell'arsenico nelle industrie, in agricoltura come pesticida, e, in ambito domestico, come tonico, sotto forma di *liquore arsenicale* di



Fowler, o di coloranti contenenti orpimento, realgar, e, nell'Ottocento, del verde di Scheele, un pigmento molto diffuso, costituito da arseniti di rame. Si rendeva, perciò, indispensabile disporre di un metodo certo per rivelarne la presenza in cibi, bevande, esseri umani. A inizio Ottocento, i tossicologi disponevano di tre diversi approcci al problema: 1) l'esame dei sintomi clinici, che, però, potevano essere prodotti anche da altre patologie; 2) l'esame autoptico, che dava risultati spesso incerti, legati a molti parametri estremamente variabili; 3) l'analisi chimica, che avrebbe potuto fornire la prova schiacciante [2].

### L'analisi chimica

Come per tutte le sostanze, il riconoscimento chimico dell'arsenico non può che basarsi su una o più delle sue reazioni caratteristiche: nel 1775, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) scoprì che, trattato con zinco metallico, in presenza di acido nitrico, l'ossido di arsenico si trasforma in arsina ( $\text{AsH}_3$ ), una sostanza volatile dall'odore di aglio. Qualche anno più tardi (1786), il medico tedesco Samuel Hahnemann (1755-1846) mise a punto un saggio di riconoscimento basato sulla formazione di un precipitato giallo, per trattamento con idrogeno solforato, in soluzione cloridrica; il metodo, però, era lento e richiedeva elevate concentrazioni di arsenico o grandi quantità di campione. Nel 1787, il medico tedesco Johan Daniel Metzger (1739-1805) scoprì che, riscaldando l'ossido in presenza di carbone, si formava arsenico elementare, che sublimava e poteva essere raccolto su una superficie fredda, sotto forma di uno specchio; infine, nel 1806, Valentin Rose (1762-1807) trattò i succhi gastrici di un presunto avvelenato con carbonato di potassio, calce e acido nitrico, ottenendo l'ossido che poté essere individuato con il metodo di Metzger.

### Il metodo di Marsh

Nel 1832, l'inglese James Marsh (1794-1846), chimico presso l'Arsenale di Woolwich, fu nominato perito in un processo per avvelenamento: presentò in tribunale il solfuro di arsenico che aveva ottenuto dai residui del caffè somministrato alla vitti-

ma. Purtroppo, nell'intervallo di tempo intercorso tra l'analisi e l'udienza, il solfuro aveva perso il caratteristico colore giallo; la giuria non accettò la prova, e proscioltose l'imputato. Indispettito da questo insuccesso, Marsh cercò di migliorare la tecnica di analisi, in particolare, di mettere a punto un metodo rapido e agevole per isolare da cibi, bevande, succhi gastrici, o diversi altri materiali, animali o vegetali, piccole quantità di arsenico, in qualunque forma si trovasse, convertendolo in una sostanza pura e non equivoca da sottoporre ai saggi appropriati [3]. Trovò che la procedura migliore era quella di Scheele: ridurre con idrogeno nascente i composti arseniosi ad arsenico elementare, e quindi ad arsina, la quale, essendo gassosa, si separava facilmente da campioni come pappa d'avena, zuppe, birra, caffè, evitando lunghi e complicati processi di chiarificazione o di concentrazione per riscaldamento a secco. In ogni caso, se il campione non era liquido, come vino, alcoolici, tè o caffè, andava preparato, diluendolo e filtrandolo, se era denso come le zuppe o il contenuto dello stomaco, o bollendolo a lungo in acqua abbondante e filtrando, se era solido, come paste, budini, pane. In Fig. 1 è riportata la prima versione dell'apparecchio di Marsh: una laminetta di zinco è sospesa nel braccio più corto, a destra, che è poi chiuso con un tappo di sughero nel quale è inserito un rubinetto terminante in un sottile ugello. Nel braccio più lungo, a sinistra, si introduce il campione in forma liquida, mescolato ad acido solforico diluito (1:7). Non appena l'acido viene a contatto con lo zinco, comincia a svilupparsi l'idrogeno gassoso, che scaccia, attraverso il rubinetto, la poca aria contenuta nel braccio corto. Chiuso il rubinetto, la pressione del gas in evoluzione spinge il liquido verso l'alto nel ramo di sinistra, fino a separare l'acido dallo zinco e interrompere la reazione. A questo punto, aperto il rubinetto, l'elevata pressione interna spinge fuori la miscela dei gas attraverso l'ugello, in un violento getto. Si accende l'idrogeno e si pone, orizzontalmente sull'ugello, una piastrina di vetro (f); se presente, l'arsenico si deposita come macchia scura lucente. Se invece è assente, il vapor d'acqua formato dalla combu-

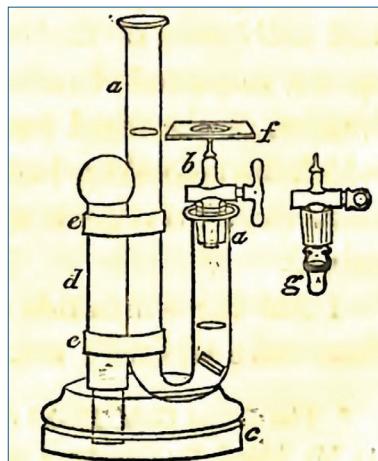


Fig. 1 - Versione originale dell'apparecchio di Marsh [3]

stione dell'idrogeno, appanna il vetro, che poi ritorna perfettamente pulito, spesso frantumandosi. Per evitare la formazione di schiuma, Marsh spalmava grasso o olio sulle pareti del braccio di destra.

In alternativa, si può sospendere, verticalmente sopra la fiamma, un tubo di vetro del diametro di circa 1 cm, e lungo 20; il gas brucia completamente nella fiamma libera, e l'arsenico si ossida, rivestendo l'interno del tubo con un deposito bianco, in proporzione alla sua quantità nel campione. Se, invece, il tubo è inclinato di 45°, si ottengono tre indizi con una sola operazione: nella parte inferiore del tubo si forma un deposito grigio scuro di arsenico elementare, nel resto del tubo si forma il deposito bianco di ossido, e dall'altra estremità emana l'odore di aglio caratteristico dei composti dell'arsenico. Il tubo con questi depositi può essere chiuso alla fiamma, e mostrato poi in tribunale.

Nel caso di quantità molto piccole di materiale, si può fissare sotto il tappo di sughero il secchiello (g), riportato in Fig. 1, contenente il campione e i reattivi, mentre l'apparecchio è riempito d'acqua. Stavolta, il gas si produce più lentamente e impiega più tempo per riempire il tubo, ma questo facilita la combinazione completa di idrogeno e arsenico. Marsh ottenne un deposito scuro anche da una goccia della soluzione di Fowler, che ne conteneva appena mezzo milligrammo, e da 30 mg di orpimento, realgar o verde di Scheele.

Una prova in bianco è necessaria per individuare la presenza di tracce di arsenico nello zinco o nell'acido solforico, spesso preparato da piriti arsenicali. Alla fine dell'analisi, occorre pulire accuratamente l'apparecchio per eliminare tutto l'arsenico: lo si riempie con acqua, si aggiungono lo zinco e l'acido, e si ripetono la procedura e i lavaggi fino a quando la fiamma non dia più alcun deposito.

Il test era più veloce e sensibile dei precedenti, ma, per questo, rilevava anche tracce di arsenico in individui in salute, per cui era indispensabile potere distinguere tra quello *naturale* e quello introdotto nell'organismo in maniera volontaria o accidentale.

## Le controversie processuali

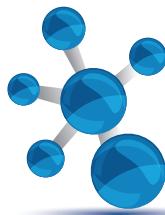
Il saggio di Marsh ebbe subito ampia diffusione, e fu utilizzato, con qualche lieve modifica, nei processi per avvelenamento, sia in Inghilterra, che sul continente europeo. Tuttavia, pur usando reagenti comuni

e una apparecchiatura semplice, richiedeva destrezza sperimentale, che poteva essere acquisita solo da personale esperto e dopo un adeguato tirocinio pratico; invece, in mano ad operatori poco esperti e male addestrati, dava risultati falsi o ambigui.

Un caso eclatante, e di vasta risonanza mediatica, è costituito dal processo Lafarge, celebrato a Tulle, nella Francia sud-occidentale, nel 1840: nonostante le testimonianze contro l'imputata, e la presenza di arsenico nella bevanda da lei somministrata al marito, tre diversi collegi di periti non riuscirono a produrre prove chiare a favore della presenza di arsenico nel liquido prelevato dal tratto digestivo della vittima. Fu nominato un nuovo collegio di periti, tra i quali il celebre tossicologo Mathieu Orfila (1787-1853), Preside della Facoltà di Medicina, che, riesumato il cadavere, trovò in esso l'arsenico, che, invece, era assente nel terreno circostante la tomba. Anche se è verosimile che il prestigio scientifico di Orfila abbia pesato più dell'accuratezza dei suoi risultati, probabilmente compromessi da una non perfetta purificazione dei reagenti [1], per la vasta eco suscitata da questo e altri processi, il test di Marsh divenne il principale terrore degli avvelenatori, rivelando delitti che prima sarebbero rimasti irrisolti, e causando pian piano una significativa diminuzione dell'uso criminale dell'arsenico [2].

## Metodi alternativi

Sebbene costituisse un enorme passo in avanti della chimica forense, il saggio di Marsh presentava ancora notevoli incertezze, specie ai livelli più bassi di arsenico, e, soprattutto, non era realizzabile nelle aule di tribunale. Per questo, furono proposte numerose modifiche e messi a punto metodi alternativi, più *maneggevoli* e realizzabili *sul campo* [4]. Nel 1842, Edgar Hugo Reinsch (1809-1894) propose un saggio [5] che, per la semplicità di esecuzione, sarebbe diventato uno dei più importanti test tossicologici dell'Ottocento [2]. Consiste nell'introdurre una laminetta (o un filo) di rame lucidato all'interno di una provetta contenente una soluzione cloridrica del reperito da esaminare; se presente, l'arsenico è ridotto allo stato elementare dal rame, sul quale si forma un deposito nero opaco. Altri metalli possono essere ridotti, ma danno depositi di colore diverso: argento e il mercurio, nero brillante il bismuto, violetto scuro l'antimonio. Inoltre, se la laminetta è estratta, lava-



ta, asciugata e chiusa in una provetta, per riscaldamento, il deposito di arsenico sublima, depositando sulle pareti fredde i caratteristici cristalli romboedri bianchi di  $\text{As}_2\text{O}_3$ . L'arsenico può essere confermato facendo passare una corrente di idrogeno solforato sul deposito bianco, che si colora in giallo, mentre l'ossido di antimonio si colorerebbe in rosso arancio; infine, l'anidride arseniosa è solubile in ipoclorito di sodio, l'ossido di antimonio no.

Sicuramente più rapido è il test messo a punto nel 1879 da H.W. Gutzeit [6], basato anch'esso sullo sviluppo di arsina. Il campione è posto in una provetta contenente anche zinco e acido solforico diluito; una striscia di carta assorbente, imbevuta di una soluzione di cloruro o bromuro mercurico, e posta sull'imboccatura della provetta, si colora in giallo se l'arsenico è presente in tracce, in bruno rossastro con quantità maggiori. Se presente antimonio, la macchia appare marrone scuro. Per impedire che altre sostanze gassose, come l'idrogeno solforato, interferiscono nel saggio, si pone, tra i reagenti e la carta, del cotone imbevuto di una soluzione di acetato di piombo. Per evitare l'interferenza dell'antimonio, nel 1851, Theodore Fleitmann (1828-1904) aveva proposto di condurre la reazione in ambiente alcalino, nel quale l'idrogeno nascente, generato da zinco o alluminio finemente suddivisi, riduce, per riscaldamento, gli arseniti ad arsina, ma non dà prodotti volatili con i composti dell'antimonio.

## Conclusioni

I test qui descritti, pur essendo relativamente semplici da realizzare, sono affetti da numerosi inconvenienti, che hanno richiesto molte modifiche nelle procedure, soprattutto per ottenere risultati quantitativi. Tuttavia, fino all'avvento dell'analisi strumentale, sono rimasti indispensabili, soprattutto nelle analisi tossicologiche e legali.

Paradossalmente, il maggiore difetto è legato alla loro estrema sensibilità, perché rivela anche le tracce di arsenico che possono contaminare i reattivi adoperati, e, dal punto di vista tossicologico, anche quello *naturale*, presente negli organismi sani. Orfila fu tra i primi a individuare l'arsenico *naturale*, e, dopo lunghe indagini, concluse che esso si accumula nelle ossa, mentre quello ingerito poco prima della morte va ricercato negli organi interni, soprattutto nel fegato; per questo, la prolungata ebollizione

del cadavere in acqua, solubilizza l'arsenico ingerito, ma non quello naturale. Per le sue implicazioni legali, l'esistenza dell'arsenico naturale fu a lungo dibattuta, fino a che lo stesso Orfila, non essendo più riuscito a dimostrarne la presenza nelle ossa, dovette ricredersi. Nel 1786, Armand Emile Auguste Gautier (1837-1920) comunicò di aver rinvenuto, da accurate determinazioni quantitative con l'apparecchio di Marsh, tracce di arsenico nelle ghiandole tiroidee di persone non avvelenate. All'inizio del Novecento, Gabriel Bernard (1867-1962), dall'analisi di specie marine pescate nell'Atlantico e di uccelli e altri animali che vivevano nelle Azzorre, concluse che tracce di arsenico erano presenti anche in specie animali che vivevano lontano da ogni possibile fonte di contaminazione, includendo così l'arsenico tra gli *oligo-elementi* [2].

In conclusione, il lavoro di Marsh ha costituito uno dei primi approcci sistematici all'individuazione dell'arsenico come causa di avvelenamento, evidenziando l'importanza di alcuni aspetti fondamentali: individuare l'organo più adatto dal quale prelevare il campione, prepararlo accuratamente, purificare scrupolosamente i reattivi, eseguire meticolosamente la procedura di analisi chimica.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Mari, E. Bertol, Veleni, Intrighi e delitti nei secoli, Le Lettere, Firenze, 2001, 19.
- [2] J.R. Bertomeu-Sánchez, *Isis*, 2013, **104**, 197.
- [3] J. Marsh, *The Edinburgh New Philosophical Journal*, 1836, **XXI**, 229.
- [4] J. Emsley, *The Elements of Murder*, Oxford University Press, Oxford, 2005, 150.
- [5] E.H. Reinsch, *Journal für Praktische Chemie*, 1841, **24**, 224.
- [6] H.W. Gutzeit, *Pharm. Ztg.*, 1879, 263.

### The Marsh Method: The First Reliable Test for Detecting Arsenic Poisoning

Arsenic, long used as a poison and pigment, was hard to detect until the 19th century. James Marsh developed a sensitive method that converted arsenic into arsine, depositing it on surfaces as forensic evidence. The test revolutionized poisoning investigations, though it required pure reagents and considerable technical skill.