Capitolo 3 I LEGAMI CHIMICI

Oltre alla silice, le strutture formate da atomi di silicio e di ossigeno sono estremamente diffuse nella crosta terrestre e costituiscono una varietà di minerali noti con il termine generale di **silicati**. Queste strutture hanno come caratteristica comune quella di contenere gruppi tetraedrici SiO_4^{4-} .

Questi gruppi possono unirsi tra loro in diversi modi formando strutture differenti; per giustificare però la grande varietà di silicati che si conoscono (più di 800) si deve anche tenere conto del fatto che le strutture vengono completate da ioni positivi di metalli (Al³+, Na+, Mg²+, Fe³+...) che di volta in volta sono presenti per neutralizzare la carica negativa residua della struttura costituita dagli atomi di silicio e di ossigeno.

I silicati possono essere classificati secondo la disposizione dei gruppi tetraedrici: questi possono essere *isolati* oppure, se formano strutture complesse, sono disposti *a catena*, *a strati*, in modo *tridimensionale* a seconda della maniera in cui sono collegati. I silicati sono classificati in cinque gruppi fondamentali:

NESOSILICATI	SOROSILICATI	INOSILICATI		FILLOSILICATI	TECTOSILICATI
tetraedri separati	tetraedri uniti a gruppi	catena singola indefinita	catena doppia indefinita	strato indefinito	intelaiatura tridimensionale

1. Nesosilicati (dal greco nèsos = isola)

I gruppi SiO₄⁴ non sono concatenati tra loro e perciò sono isolati e fanno parte di una struttura ionica indefinita in cui la loro carica viene compensata da quella di ioni positivi. Esempi di nesosilicati sono i seguenti:

zircone ZrSiO₄ olivina (Mg,Fe)₂ [SiO₄] topazio Al₂[(F,OH)₂ SiO₄]

Come si può notare, le formule dei silicati sono un po' inconsuete. In generale infatti i silicati possono contenere anche ioni negativi diversi dallo ione SiO₄⁴⁻, come nella formula del *topazio*. Inoltre possono trovare posto nel reticolo cristallino differenti ioni dello stesso segno. C'è però anche la possibilità che siano presenti indifferentemente ioni di uguale carica, i cui simboli vanno scritti tra parentesi, separati da una virgola, come nel caso dell'*olivina*; resta inteso che nel bilanciamento delle cariche se



▲ Figura 1 Il topazio è un esempio di nesosilicato.

ne deve considerare uno solo. Nei cristalli infine possono trovare posto anche molecole di acqua (acqua di cristallizzazione), in numero intero e definito, che nella formula vanno riportate alla fine, precedute da un segno di moltiplicazione. L'uso infine delle parentesi quadrate serve unicamente a separare graficamente gli ioni positivi da quelli negativi.

2. Sorosilicati (dal greco sorós = gruppo)

Appartengono a questi gruppi i silicati costituiti da tetraedri uniti a gruppi.

Se sono costituiti da coppie di tetraedri uniti a due a due per un vertice, si forma lo ione negativo $Si_2O_7^6$.

Un esempio di questo tipo è rappresentato dal minerale *emimorfite*, che ha formula:

$$Zn_4[(OH)_2 Si_2O_7] \cdot H_2O$$

I gruppi SiO_4^{4-} possono anche essere uniti a tre, a quattro o a sei e in tal caso danno origine a ciclosilicati (cioè composti costituiti da gruppi di SiO_4^{4-} chiusi ad anello) che contengono ioni del tipo:

$$Si_3O_9^{6-}$$
 $Si_4O_{12}^{8-}$ $Si_6O_{18}^{12-}$

Esempi di ciclosilicati sono i seguenti minerali:

$$\begin{array}{ll} benitoite & BeTi[Si_3O_9] \\ berillo & Al_2Be_3[Si_6O_{18}] \end{array}$$

3. Inosilicati (dal greco inós = fibra)

Sono i silicati aventi strutture a catena, semplice o a nastro. Anche se con modalità diverse, i tetraedri si uniscono in catene di lunghezza indefinita, semplici o doppie, che corrono lungo tutto il minerale, unite tra loro unicamente da ioni positivi. Una famiglia di inosilicati a catena semplice è quella dei *pirosseni*; esempi di minerali di questa famiglia sono i seguenti:

```
\begin{array}{ll} diopside & CaMg[Si_2O_6] \\ bronzite & (Mg,Fe)_2[Si_2O_6] \end{array}
```

Un'altra importante famiglia di inosilicati, questa volta a catena doppia, è quella degli *anfiboli*, di cui ricordiamo due esempi:

```
attinolite Ca_2(Mg,Fe)_5[(OH,F) Si_4O_{11}]_2
riebeckite Na_2 Fe_3^{2+} Fe_2^{3+}[(OH) Si_4O_{11}]_2
```

4. Fillosilicati (dal greco phýllon = foglia)

Sono silicati con struttura a foglia o a lamelle. I tetraedri sono uniti tra loro condividendo tre vertici ciascuno e danno origine a un reticolo piano esagonale formando strutture a strati. I fillosilicati sono pertanto facilmente sfaldabili secondo i piani di questi strati.

Un gruppo importante di fillosilicati è costituito dalle *miche*, tra le quali ricordiamo la *biotite* e la *muscovite*, che si ritrovano nella composizione dei graniti. Le miche, proprio per la loro particolare struttura lamellare, trovano impiego come isolanti elettrici.

Anche le argille contengono fillosilicati sotto forma di piccole lamelle, come per esempio la *montmorillonite* e la *caolinite*. Le argille hanno la capacità di assorbire molecole di acqua diventando pastose e lavorabili, e anche per questa proprietà sono impiegate per la fabbricazione di laterizi e materiale ceramico.



▲ Figura 2 L'ametista è una delle numerose varietà del quarzo, un sorosilicato.

Altri importanti fillosilicati sono il *talco* (utilizzato nell'industria cartiera e in cosmesi), il *serpentino* e l'*amianto* (per lungo tempo usato anche come isolante termico ma oggi assolutamente vietato a causa della sua accertata azione cancerogena).



▲ Figura 3 Il talco è un esempio di fillosilicato.



▲ Figura 4 La crocidolite, nota comunemente come amianto azzurro, è un fillosilicato.

5. Tectosilicati (dal greco tekt = edificio)

Questi silicati sono costituiti da tetraedri che sono uniti per tutti quattro i vertici e che danno origine a strutture reticolari tridimensionali indefinite. Siccome tutti gli atomi di ossigeno sono impegnati nei legami covalenti tra i tetraedri, questi silicati contengono solamente silicio e ossigeno, come nel caso del *quarzo*. Spesso però troviamo in questi composti anche atomi di alluminio che sostituiscono altrettanti atomi di silicio al centro dei tetraedri. In tal caso si creano squilibri di carica (l'alluminio può formare solo tre legami invece dei quattro del silicio) che sono compensati da ioni positivi.

Tectosilicati molto diffusi sono i *feldspati*, costituiti principalmente dai seguenti tre minerali:

 $\begin{array}{lll} \text{ortoclasio} & K \left[AlSi_3O_8 \right] \\ \text{albite} & Na \left[AlSi_3O_8 \right] \\ \text{anortite} & Ca \left[Al_2Si_2O_8 \right] \end{array}$