

debe ser menor que en el resto de la fábrica. En el caso más desfavorable de que esta subpresión sea efectiva; o sea: cuando $\mu'' = 1$, resulta para la subpresión un valor que para $\mu' = 0,4$ (valor medio) es de $0,6p$. En este caso existiría la junta abierta que su-

ponen Lévy, Lickfeld, Fecht y Linck. La subpresión, por lo tanto, nunca es igual a la unidad.

En otro artículo me ocuparé de la forma en planta de las presas, del coeficiente de seguridad y de los esfuerzos secundarios.

J. CRUZ LÓPEZ
Ingeniero de Caminos

Los cementos para trabajos en el mar¹

Los artículos publicados por los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade requerían una contestación por parte nuestra, no sólo por atención y cortesía, sino, también, para no dejar sin solución algunos puntos importantes que dichos señores dejaban todavía poco claros y susceptibles de ambigua interpretación.

Sin embargo, sabedores de que el profesor Kühl, repetidas veces aludido en nuestra polémica, deseaba terciar en ella, hemos demorado nuestra réplica hasta conocer los términos en que lo haría el docto profesor.

Leído el artículo en cuestión, encontramos, no sólo suficientemente aclarados los puntos que solicitaban nuestra intervención, sino, además, magistralmente expuestos muchos de los temas relacionados con el fraguado y el endurecimiento de los cementos.

Inútil es añadir que poco o nada sería cuanto sobre la materia pudiésemos agregar, por lo que nos limitamos a suscribir completamente cuanto expone en este valioso trabajo la autorizada pluma del sabio alemán.—Juan José Ferrer-Vidal Güell, gerente de la Compañía General de Asfaltos y Portland "Asland". Adrián Margarit, ingeniero director de la Sección de Investigaciones científicas de la Compañía "Asland".

Inalterabilidad del hormigón ante las aguas peligrosas, por el profesor Dr. Hans Kühl, Berlin-Lichterfelde

He seguido con gran interés la polémica sostenida hace algunos meses en las páginas de esta REVISTA por los Sres. Ferrer-Vidal y Margarit y los señores De la Reguera y Dr. Rengade². Como dichos señores se han referido repetidas veces a mis trabajos, no carecerá de interés probablemente, para los lectores, el conocimiento de mis puntos de vista acerca del modo de conducirse el hormigón sometido a la acción de las soluciones agresivas y en particular la del agua del mar. Creo tener tanto más motivo para exponer algunas manifestaciones acerca de esta cuestión, cuanto que, al parecer, mis opiniones no han sido debidamente interpretadas en todos sus puntos, y que en los artículos antes citados quedan todavía algunos puntos oscuros.

I. Definición de la cal libre

La mala costumbre de designar con la denominación de "cal libre" diversos compuestos cálcicos está extendida, desgraciadamente, no sólo por España, sino también por muchos otros países; observamos que

también en revistas alemanas, inglesas y francesas se usa muchas veces la expresión "cal libre", sin expresar claramente si se quiere indicar con ella el compuesto "CaO" o el compuesto "Ca(OH)₂". Me congratulo, por consiguiente, de que los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade hayan aclarado completamente esta cuestión, y procuraré, en cuanto me sea posible, evitar en mi exposición el empleo de la expresión "cal libre", sustituyéndola siempre por "óxido cálcico libre" (CaO), o bien "hidróxido cálcico libre" (Ca(OH)₂), según los casos.

Los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade han enumerado, en la pág. 234, tres formas de cal libre, a saber:

A) Cal anhidra libre del clinker cocido o del cemento mal apagado.

B) Hidrato de cal libre del cemento molido y apagado.

C) Hidrato de cal libre del mortero u hornigón.

A mi modo de ver, esta lista no está todavía completa, pues nos interesa además una cuarta clase de cal libre, el *óxido cálcico libre*, que forma con los demás elementos componentes del clinker una *solución sólida*, que se designa ordinariamente con la denominación de "magma vítreo". Los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade no podrán menos de convenir en que, según las reglas del equilibrio químico, también esta masa fundida residual tiene que contener óxido cálcico libre, siempre que exista dicho elemento en el clinker de cemento portland como fase sólida independiente. En todo caso, esta necesidad sólo existirá con todo rigor cuando se trate de un verdadero equilibrio químico; no obstante, investigaciones recientes (especialmente las que el año pasado han sido llevadas a cabo en mi laboratorio) han puesto de manifiesto que la masa de cemento, al vitrificarse, llega a un punto muy próximo al de equilibrio, y que las reglas del equilibrio y de la teoría de fases pueden ser aplicadas cuando menos a proporciones del clinker en que se haya desarrollado una determinada reacción de conjunto. Así, por ejemplo, cuando se ha dosificado debidamente la proporción de cal de una mezcla cruda en conjunto, es decir, como promedio; pero luego el material no se ha molido a suficiente finura, y quedan en algunos puntos gránulos de cal de cierto tamaño, se producirá en la esfera de acción de dichos gránulos de cal un equilibrio, en el que no sólo existirá el óxido cálcico libre en forma de fase independiente, sino que también se encontrará óxido cálcico libre en la masa fundida (magma vítreo).

Veremos más adelante, al hablar de los fenómenos de expansión, cuán importante es el papel que desempeña precisamente este óxido cálcico libre *disuelto*; aun siendo reducida su cantidad, desempeña un pa-

¹ Véanse los números 12 y 13 (1931) de la REVISTA.

² REVISTA, 1931, números 1, 12 y 13.

pel de gran trascendencia, y por este motivo no comparto la opinión de los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade, cuando prescinden de esta clase de "cal libre" en su exposición, y la dejan también de lado en sus ulteriores consideraciones.

Estoy, en cambio, de acuerdo con los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade, cuando sostienen que el contenido de óxido cálcico libre del clinker sólo tiene una importancia *general* desde el punto de vista del origen o procedencia de las expansiones cálcicas, y que, en cambio, no tiene la *menor* importancia para el modo de conducirse del cemento contra la acción del agua de mar y otras soluciones agresivas. Tanto si el óxido cálcico libre se encuentra en el cemento en forma de pequeños cristallitos, como si se halla en el estado antes citado de solución sólida, siempre habrá reaccionado con el agua de amasado, y se habrá, por consiguiente, transformado en hidróxido cálcico antes de que pueda entrar en reacción con los líquidos agresivos. Así es que, para estudiar el ataque de las soluciones peligrosas, sólo es necesario tener en cuenta el contenido de hidrato cálcico libre del cemento fraguado, en tanto que la dosis de óxido cálcico libre contenido en el cemento que aún no ha entrado en reacción no desempeña ningún papel en esta cuestión.

II. La constitución de los cementos

Cemento portland.—Los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade han estudiado con mucho detenimiento mis puntos de vista acerca de la constitución del clinker de cemento portland, basándose para ello en la colección de mis conferencias de Moscú, publicadas en forma de libro bajo el título de "Zement Chemie in Theorie und Praxis" (Química teórica y práctica del cemento), y como serie de artículos en alguna revista técnica. Dichos señores indican que mis conclusiones no tenían todavía carácter definitivo y absoluto de ninguna clase, y que unas veces admitía un aluminato cálcico (hipotético) y otras no estaba muy lejos de admitir las conclusiones de Guttman y Gille en favor del aluminato tricálcico. Esto es perfectamente exacto. No debe olvidarse, sin embargo, que desde las Conferencias de Moscú hasta la fecha han transcurrido más de dos años, y que en aquella época el estudio del clinker no había experimentado aún los progresos que ha conseguido en la actualidad. Entonces la posición de la alúmina en el cemento portland ofrecía todavía muchas dudas, y era preciso que yo tuviese en cuenta *todas* las posibilidades.

En cambio, establecido, como lo está ahora, que de todos los compuestos entre la cal y la alúmina se forma siempre en primer lugar el compuesto de Brownmiller: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, y una vez que se ha demostrado que no existe de modo real la combinación descrita por Jaenecke: $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, se ve con perfecta claridad que en la constitución de un buen clinker de cemento portland alto en cal entran sólo los siguientes elementos:

Silicato tricálcico.....	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Silicato dicálcico.....	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Aluminato tricálcico.....	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Ferrito-aluminato-tetracálcico.....	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Ferrito dicálcico.....	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Oxido cálcico.....	CaO

Estos seis elementos, en su mayor parte, no forman

soluciones sólidas entre sí ¹; la opinión discrepante de Dyckerhoff ², que considera a la alita como una solución de CaO en el $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, no ha sido confirmada. Constituyen una excepción únicamente las dos sustancias $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, que, según Hansen, Brownmiller y Bogue ³, forman una serie completa de mezclas entre sí. Aparte de esta excepción, en el clinker de cemento portland sólo pueden encontrarse soluciones sólidas en forma de productos residuales de fusión, pues todos los demás elementos constituyentes forman cristales individuales bien definidos, y aun frecuentemente bien diferenciados.

Cuando en la cocción se llega a un equilibrio químico, los elementos CaO y $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ se excluyen mutuamente; así, pues, un clinker de cemento portland en estado de equilibrio sólo puede contener CaO , o bien $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. En la práctica, no obstante, es frecuente que en un mismo clinker se encuentren ambos elementos. Se trata, en tal caso, de cementos cuya mezcla cruda fué preparada a poca finura, y que contienen porciones altas en cal, con CaO libre, y porciones bajas en cal, con $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ no saturado, unas junto a otras.

También se excluyen mutuamente los compuestos $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, de los estados de equilibrio, de manera que también nos encontraremos siempre en el clinker con solamente una u otra de ambas combinaciones; se encontrará el $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ cuando el cemento contenga más alúmina que óxido férrico (calculados en equivalentes), y en cambio contendrá $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ cuando la dosis de óxido férrico sea más elevada que la de alúmina. Esto es consecuencia de la existencia del compuesto $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, para cuya formación se tiene que emplear en cada caso toda la dosis de aquel de los sesquióxidos que exista en menor cantidad.

Como estos resultados tienen que considerarse ya como una conquista segura de la ciencia del cemento, será necesario adaptar a ellos el concepto de "grado de saturación de cal" por mí propuesto hace algún tiempo ⁴. Sin entrar aquí en detalles, diré que considero como "cemento saturado en cal" al que no contiene ni $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ni CaO , y que está constituido solamente por los compuestos $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y una de las combinaciones de los sesquióxidos $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ó $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Para un cemento que sólo está formado por estas materias se puede calcular la dosis justa de cal en función de los factores hidráulicos por medio de las dos siguientes fórmulas:

a) Para cementos altos en alúmina, que contengan (en equivalentes) mayor cantidad de ésta que de óxido férrico:

$$\text{CaO} = 2,79 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

b) Para cementos altos en óxido férrico, que contengan (en equivalentes) mayor cantidad de ésta que de alúmina:

$$\text{CaO} = 2,79 \text{ SiO}_2 + 1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Estableciendo luego una comparación entre la do-

¹ Paper 24, "Portl. Cement. Assoc. Fellowship", pág. 263.

² "Zement", 1925, pág. 203.

³ Paper 24, "Portl. Cement. Assoc. Fellowship", pág. 10.

⁴ "Tonindustrie Zeitung", 1930, pág. 391.

sis de cal justa así calculada para un cemento determinado, y la dosis de cal que dicho cemento tiene en realidad, se obtiene el valor S del grado de saturación en cal de dicho cemento, por medio de las siguientes fórmulas:

a) Caso en que predomina la alúmina:

$$S = \frac{100 \text{ CaO}}{2,79 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

b) Caso en que predomina el óxido férrico:

$$S = \frac{100 \text{ CaO}}{2,79 \text{ SiO}_2 + 1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

Ambas fórmulas conducen al mismo resultado cuando da la casualidad de que la alúmina y el óxido de hierro se encuentran en proporciones equivalentes.

De mis manifestaciones se desprende que un cemento cuyo grado de saturación en cal sea de 100 por 100 sólo contiene silicato tricálcico, y no contiene nada de silicato dicálcico. Los Sres. De la Reguera y doctor Regade, sin embargo, me han entendido mal si creen que mi opinión es la de que todos los cementos portland bien cocidos contienen únicamente silicato tricálcico y carecen en absoluto de silicato dicálcico. Al contrario, mi opinión es que el grado de saturación en cal 100 por 100 sólo puede ser alcanzado en forma excepcionalísima y bajo condiciones de fabricación extraordinariamente favorables; la mayor parte de los cementos, y aun de los cementos de alto valor, sólo tienen un grado de saturación en cal de 90 a 95 por 100; de lo cual resulta que todos los cementos comerciales contienen, además del silicato tricálcico, determinadas cantidades (que a menudo son muy elevadas) de silicato dicálcico.

Cemento de alúmina.—La constitución del cemento aluminoso no se halla tan bien estudiada como la del cemento portland. Sin embargo, puede admitirse, con los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade, que los elementos constituyentes principales del cemento de alúmina son el aluminato monocálcico, el silicato dicálcico y el ferrito cálcico. Es indudable que pueden también figurar en el cemento aluminoso, junto al aluminato monocálcico y con igual eficacia, el pentaluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) y el trialuminato pentacálcico ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), explicándose así que los cementos aluminosos sean, en lo que atañe a su poder de endurecimiento, mucho menos sensibles a las fluctuaciones en la dosis de cal que los cementos portland. El aluminato monocálcico no disfruta de ningún modo, entre los aluminatos cálcicos, de una posición tan excepcional como el silicato tricálcico entre los silicatos cálcicos: en tanto que la aptitud de reacción del silicato tricálcico con el agua es incomparablemente mayor que la del silicato dicálcico, la diferencia entre las aptitudes de reacción con el agua de los tres aluminatos que entran como principales constituyentes en el cemento aluminoso no parece ser muy notable. Por esta razón, y desde el punto de vista de las cualidades industriales del cemento de alúmina, no es de gran importancia el que dicho cemento contenga proporciones predominantes de aluminato monocálcico, o bien que, además de éste, contenga dosis de cierta importancia de los dos aluminatos inmediatos.

Como ya hicieron notar los Sres. De la Reguera y Dr. Rengade, esto constituye una ventaja en favor del cemento aluminoso, ya que con ello se gana una cierta comodidad de fabricación, en contra de la necesidad de dosificar con escrupulosa precisión la proporción de cal contenida en el cemento portland.

III. El proceso de hidratación

Durante el proceso de endurecimiento, los compuestos cálcicos que integran los cementos reaccionan con el agua de amasado, con lo cual se producen compuestos nuevos, hidratados. En tal caso, puede tener lugar, sea una sencilla retención del agua (como en el caso del endurecimiento del yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O} + 1,5 \text{ H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sea una descomposición de la sustancia que reacciona; en el primer caso, decimos que se efectúa una *hidratación*; en el segundo caso hay *hidrólisis*. Así como los procesos de hidratación son relativamente sencillos, los de hidrólisis son bastante complicados. Refiriéndonos a los aluminatos y silicatos cálcicos, es de gran importancia para nosotros el hecho de que tales compuestos, sometidos a la acción de grandes cantidades de agua, se hidrolizan totalmente, desprendiéndose hidrato cálcico libre Ca(OH)_2 , hidróxido de aluminio libre Al(OH)_3 y ácido silícico libre Si(OH)_4 , estando este fenómeno completamente de acuerdo con lo que Le Chatelier estudió en su tesis doctoral, y con lo que dijo Candlot en el año 1891, cuando escribía: "Todas las gangas hidráulicas son alterables en el agua pura."

Sin embargo, como es natural, esto tiene únicamente importancia teórica, porque la experiencia nos enseña diariamente que existen numerosas obras de cemento que, aun hallándose en contacto con grandes cantidades de agua de ríos, lagos e incluso de mares, a pesar de ello no son víctimas de la hidrólisis. Será, pues, necesario estudiar con más detenimiento los compuestos nuevos que se forman al endurecerse los cementos y las condiciones bajo las cuales pueden resistir la acción de la hidrólisis, a cuyo fin nos preguntaremos: ¿Qué es lo que sucede con los silicatos, aluminatos y ferritos de los cementos cuando se ponen en contacto con el agua?

Hidroaluminatos de calcio.—Empiezo por los aluminatos, porque en ellos las circunstancias son más sencillas. Se conocen en la actualidad dos compuestos, bien definidos y bien caracterizados, de cal, alúmina y agua: el hidroaluminato tricálcico y el hidroaluminato dicálcico.

El hidroaluminato tricálcico fué descrito especialmente por Thordvaldson y sus colaboradores¹. A temperaturas elevadas (por encima de 20 a 25°) del agua se forman cristales regulares con 6 moléculas de agua (icositetraedros y cubos). A temperaturas bajas, el hidroaluminato tricálcico puede fijar diferentes cantidades de agua de cristalización, y cristalizar con 8, 10,5 y 12 moléculas; los tres hidratos en cuestión son hexagonales y sólo presentan pequeñas diferencias en sus índices de refracción. Según una nota de Koyanagi², recientemente publicada, en la hidratación del cemento portland debe formarse hidroaluminato tricálcico con 10,5 moléculas de agua. Todas las variedades del hidroaluminato tricálcico se

¹ Recopilación de Eitel: "Protok d. Verh. d. Vereins. Deutsche Portl. Zem. Fabr.", 1930, pág. 24.

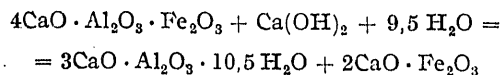
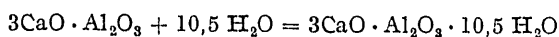
² "Zement", 1931, núm. 45, pág. 968.

descomponen al hallarse en contacto con el agua, por hidrolización, mientras no se forme agua de cal saturada. La solubilidad del hidroaluminato tricálcico en el agua de cal saturada fué determinada recientemente en mi laboratorio por el Sr. Wang; se encontró que contenía 46 mg del compuesto $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$ por litro de agua de cal saturada. La solubilidad es, pues, pequeña, pero siempre apreciable.

El hidroaluminato dicálcico cristalizado, según Allen y Rogers¹ y Lafuma², debe contener 7 moléculas de agua. Este compuesto fué aislado y estudiado recientemente en mi laboratorio por el señor Berchem como procedente de la hidratación del cemento aluminoso. Berchem encontró una dosis de agua de 8 moléculas, y comprobó que el hidroaluminato dicálcico cristaliza en plaquitas hexagonales. El compuesto es mucho más resistente a la acción del agua que el hidroaluminato cálcico. Al contacto con el agua se forma una solución que contiene sólo 121 mg por litro de hidrato cálcico libre. En esta agua de cal, sumamente diluída, se disuelven 575 mg del compuesto $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La solubilidad es también en este caso muy reducida, pero bastante mayor ya que la del hidroaluminato tricálcico.

En los artículos publicados sobre la materia se ha hablado repetidas veces también de un hidroaluminato tetracálcico; parece que se trata, sin embargo, de mezclas del hidroaluminato tricálcico e hidrato cálcico, como ya ha sido indicado, de manera muy convincente, por Koyanagi.

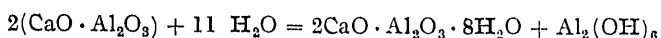
Ambos hidroaluminatos cálcicos pueden formarse durante el endurecimiento de los cementos: el hidroaluminato tricálcico, al endurecerse el cemento portland; el hidroaluminato dicálcico, al endurecerse el cemento aluminoso. Como el *cemento portland* contiene el óxido aluminico, parte en forma de aluminato tricálcico, parte en forma del compuesto de Brownmiller, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, se sigue que la formación del hidroaluminato tricálcico tendrá lugar también, parte por hidratación y parte por descomposición, según indican las dos reacciones siguientes:



Como el hidroaluminato tricálcico sólo es estable en contacto con el agua de cal saturada, es necesario que al hidratarse el cemento portland se hidrolicen determinadas cantidades de aluminato, o bien que se disponga de otro manantial de cal que pueda dar origen a la formación del agua de cal saturada. Cuando tratemos de los hidrosilicatos veremos que ese manantial de cal se halla en la descomposición del silicato tricálcico, y que de allí procede también el hidróxido cálcico necesario para la reacción con el compuesto de Brownmiller.

Al hidratarse el *cemento de alúmina*, el aluminato monocálcico contenido en dicho cemento se transforma en hidroaluminato dicálcico. En este caso se trata también de un proceso hidrolítico, porque es preciso que se disocie el aluminato monocálcico, perdiendo hidróxido aluminico, para que pueda producirse el hidroaluminato dicálcico, que es más alto en

cal que el anterior. La reacción se efectúa según la ecuación siguiente:



Además del hidróxido aluminico tiene, naturalmente, que formarse también un poco de hidrato cálcico libre, que permita alcanzar a la fase líquida la concentración en cal necesaria para la estabilidad del hidroaluminato dicálcico. Este hidrato cálcico libre se produce, sea por hidrolización del hidroaluminato cálcico, sea (como en los cementos industriales) por descomposición de los silicatos cálcicos que contienen.

Cuando por hidrólisis de los silicatos se ponen en libertad cantidades mayores de hidrato cálcico, éstas se combinan con el hidróxido de aluminio libre procedente de la descomposición del aluminato monocálcico. Hasta que todo el hidróxido de aluminio disponible sea consumido en esta forma no puede producirse en la fase líquida una concentración de cal más elevada y dar lugar, en consecuencia, a la transformación del hidroaluminato dicálcico en hidroaluminato tricálcico.

Si por un proceso cualquiera (el de deslavado, por ejemplo) es arrastado el hidrato cálcico libre existente, en el cemento de alúmina endurecido, también tiene lugar una nueva hidrolización, que va prosiguiendo hasta la completa destrucción de los aluminatos, siempre que el deslavado vaya prolongándose y se eliminen las cantidades de cal que se vayan produciendo.

Hidrosilicatos cálcicos.—Se conoce una larga serie de compuestos de cal, sílice y agua; el más interesante de todos ellos es el mineral llamado "hillebrandita". La hillebrandita se encuentra junto a las calizas de Velardena¹, donde forma un ortohidrosilicato de fórmula $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aun cuando la hillebrandita es un mineral muy raro, su existencia en estado natural demuestra que existen condiciones o circunstancias bajo las cuales puede formarse un hidrosilicato dicálcico; esto tiene importancia, sobre todo si se tiene presente lo sostenido por Lerch y Bogue², que encontraron que tanto el silicato tricálcico como el silicato dicálcico, aun hallándose en contacto con agua de cal saturada, pueden todavía sufrir hidrolización. A la producción de la hillebrandita tienen necesariamente que haber contribuido (a consecuencia, desde luego, de las presiones y temperaturas) mayores concentraciones de cal que las que se forman en los morteros, y debemos admitir que el hidrosilicato más alto en cal que puede formarse por la hidratación de los cementos debe contener menos de 2 moléculas de óxido cálcico por cada molécula de sílice.

No estoy, sin embargo, de acuerdo con los señores De la Reguera y Dr. Rengade cuando admiten que la única combinación que entra en la línea de cuenta en la hidratación de los silicatos cálcicos sea el hidrosilicato monocálcico. Según numerosas experiencias (y me refiero especialmente, por ejemplo, a las investigaciones de Klasse³ y Nagai⁴, así como

¹ Doelter: "Handbuch der Mineralchemie", II, I, pág. 461.

² Paper II. "Portl. Cement. Assoc. Fellowship".

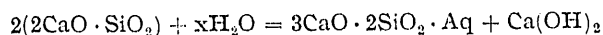
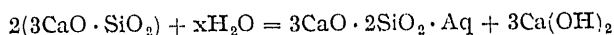
³ "Zement", 1928, págs. 2 y 49.

⁴ "Journ. of the Soc. of Chem. Industr.", Japan, 34, números 7 y 9 (1931).

¹ "Amer. Chem. Journ.", 1900, núm. 24, pág. 304.

² Thesis, París, 1925.

a trabajos no publicados de mi laboratorio), resulta sumamente probable que, al hidratarse los silicatos altos en cal, se produzca un hidrosilicato que por cada 2 moléculas de sílice contenga 3 moléculas de cal, según fué establecido ya por W. Michaelis¹ hace veintiséis años, y tal como han considerado posible también Lerch y Bogue, a base de mediciones del pH. De confirmarse la existencia de un hidrosilicato de la fórmula $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Aq}$, no hidrolizable por el agua de cal saturada, dicho compuesto debe tener su origen en la hidrolización tanto del silicato tricálcico como del dicálcico contenidos en el cemento portland, en cuyo caso la hidratación de ambos silicatos se efectuará según las siguientes ecuaciones:



Esta relación nos permite asimismo calcular la *cantidad máxima de hidrato cálcico* que puede ser puesta en libertad durante el endurecimiento de un cemento portland. Supongamos que se trate de un cemento con alta dosis de cal, pero que no contenga nada de óxido cálcico libre, y en el que, además, toda la sílice se halle combinada en forma de silicato tricálcico; en tal caso resultará que por cada 2 moléculas de sílice quedarán en libertad 3 moléculas de hidrato cálcico. Un sencillo cálculo demuestra que si, por ejemplo, el cemento contuviera un 20 por 100 de sílice, podría transformarse en hidrato cálcico un 28 por 100 de óxido cálcico. Como ya se ha dicho, esto sería un *valor máximo*; en realidad, la cantidad de hidróxido cálcico que se forma es notablemente inferior, ya que, junto con el silicato tricálcico, existe siempre en el cemento silicato dicálcico; por necesitarse asimismo cierta cantidad de cal para la formación del hidroaluminato tricálcico, partiendo del compuesto de Brownmiller, y, finalmente, porque es imposible moler un cemento a finura tal que todas sus partículas tomen parte íntegramente en la hidratación.

Muy distintas son las circunstancias cuando se trata de la hidratación de los *cementos de alúmina*. En ella se forma sólo una reducida concentración de cal, y, por consiguiente, la hidrólisis tiene que dar lugar a un hidrosilicato cálcico mucho más bajo en cal que el que hemos tenido que admitir para el cemento portland endurecido. Queda aún por aclarar si realmente se trata de un hidrosilicato monocálcico; considero perfectamente posible que tengamos que aceptar un

silicato cálcico todavía más bajo en cal, y aun tal vez hidrato silícico libre. Desde luego, este punto no tiene gran importancia, pues cuando los cementos aluminosos son de buena calidad tienen que contener muy poca sílice.

Hidroferritos cálcicos.—Los ya mencionados trabajos de los Sres. Wang y Berchem, llevados a cabo el año pasado en mi laboratorio, en ningún caso permitieron observar nuevos compuestos con hierro en el cemento endurecido. En contra de la opinión generalmente aceptada de que los ferritos cálcicos se hidratan, mi creencia hoy día es de que no existen en el cemento endurecido compuestos hidratados de cal y óxido férrico. Es muy probable que los ferritos existentes en el cemento cocido permanezcan invariables durante la hidratación. Si se produjeran compuestos hidratados de hierro, es probable que los cementos fraguados adquiriesen una tonalidad parduzca. La hidratación del alúmino-ferrito-tetracálcico hay que suponer que se efectúa (según se ha indicado ya) disociándose el compuesto y dando lugar a un aluminato cálcico hidratado y a un ferrito cálcico no hidratado.

Hidratos complejos.—Si los elementos cálcicos contienen compuestos de ácido sulfúrico, de cloro o de diversos otros iones, entre estas sales y el hidroaluminato tricálcico se forman combinaciones complejas, como son, por ejemplo, el *sulfoaluminato cálcico* ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$), de Candlot y Michaelis, y el *cloroaluminato cálcico*, de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), y los de diversos otros aniones que fueron descritos especialmente por Forsén¹.

Es importante el hecho de que sólo el hidroaluminato tricálcico parece poseer la aptitud de formar tales compuestos complejos; el hidroaluminato dicálcico no forma, en cambio, compuestos semejantes. Los compuestos complejos del hidroaluminato tricálcico sufren con relativa facilidad la hidrolización, y, por consiguiente, sólo se forman cuando existe una elevada concentración en cal, según ya se ha dicho al tratar de la estabilidad del hidroaluminato tricálcico, y como condición previa para la misma. Las sales complejas del ácido sulfúrico y del cloro son las causas de que se produzcan las expansiones por el yeso y por el cloro; estas expansiones pueden, por consiguiente, presentarse sólo en los casos en que se reúnan las condiciones necesarias para que dichas sales puedan formarse.

La teoría del gel será objeto del próximo artículo.

¹ "Protok. d. Verh. d. Vereins Deutsche Portl. Zem. Fabr.", 1926, pág. 149.

¹ "Protok. d. Verh. d. Vereins Deutsche Portl. Zem. Fabr.", 1930, pág. 161.

Puente del río Nalón, en Valduno

Este puente lleva el número 28 de las obras de caminos vecinales y puentes económicos pertenecientes al cuarto concurso, debiendo ejecutar la Diputación de Oviedo los cimientos por administración y contribuyendo el Ayuntamiento de Las Regueras a las obras de superestructura.

Al hacerme cargo de este servicio, como ingeniero de la Sección de Vías y Obras provinciales, me encontré con un proyecto aprobado formando el puente con cinco tramos rectos, de la Colección oficial para caminos vecinales. La orden de construcción de cimientos la pedimos, y se nos dió con la facultad de