

ÉTUDE DU MÉCANISME DE POLYMÉRISATION DE L'ACIDE SILICIQUE PAR POTENTIOMÉTRE

C. RUEDA-RODRIGUEZ,¹ E. BOURRET,² R. FORTUNE² et L. BARDET^{2,*}

¹Départamento de Fisico-Qumica, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria, Madrid 3, Spain et

²Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 8 juillet 1985)

Résumé—L'évolution de l'ionisation et de la quantité de silice dissoute sous l'effet de la variation du pH et en fonction de la concentration en silice a été réalisée par potentiométrie. L'interprétation des courbes de neutralisation a permis de situer 2 points de transition traduisant l'apparition, l'un de la forme ionisée à pH = 3, l'autre de la forme anionique monomérique à pH proche de 7; la zone intermédiaire 3 < pH < 7 correspond à la zone de formation de poly-ions d'acide silicique et la polymérisation s'avère optimale dans les conditions étudiées pour 6 < pH < 7.

INTRODUCTION

La réaction entre deux groupes silanols pour donner une liaison siloxane aboutit à la formation de dimère, trimères, oligomères d'acide silicique considéré comme de la silice hydratée; les oligomères formés peuvent avoir une structure linéaire, cyclique, plane ou tridimensionnelle, le plus petit oligomère stable de structure tridimensionnelle étant un octamère cubique [1]. Par ailleurs la coexistence des différentes espèces d'acide silicique et de silicates en solution est connue et, sous des conditions favorables, la réaction entre 2 groupes fonctionnels amorce une polymérisation qui peut se poursuivre indéfiniment jusqu'à formation d'un réseau; on observe alors une coagulation ou flocculation et sous l'influence éventuelle de facteurs additionnels apparaît la gélification du milieu [2].

De très nombreuses études concernant le mécanisme de polymérisation de l'acide silicique, sa cinétique et l'analyse de l'influence du pH, de la température, de la concentration sur le processus ont été publiées, les plus récentes étant celles de Iler [3], Makrides [4] et Weres [5]. Dès 1979, Rothbaum et Rhode [6] suggéraient que le facteur limitant du processus était la formation d'un dimère correspondant au nucleus critique; par contre les plus petits polymères tridimensionnels de taille voisine de 1 nm ayant des liaisons siloxanes internes et des groupes silanols externes sont considérés comme les plus petites particules colloïdales.

En outre les forces intervenant dans ce processus de polycondensation sont multiples (forces électrostatiques, hydrophobes, de Van der Waals); quant à la liaison siloxane elle peut selon Bishop [7] se former selon 4 mécanismes différents mais tous les auteurs s'accordent pour conclure à la nécessité de la présence simultanée d'espèces ionisées et non ionisées pour assurer la polymérisation de l'acide silicique.

Quelques travaux [4, 8] ont été publiés en vue de l'évaluation des rapports acide silicique ionisé/acide

silicique non ionisé présents dans le milieu à différents pH en se référant à la valeur de la constante d'ionisation du monomère d'acide silicique. Si cette donnée peut s'appliquer dans les premières phases de la neutralisation, elle est vraisemblablement incorrecte dès que la fraction ionisée augmente car la présence de nombreux sites ionisés à la surface du polymère exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction à la suite des interactions avec les sites immédiatement voisins ou avec des charges plus éloignées. Chaque fonction silanol ne peut être examinée comme si elle était isolée et exempte d'interactions.

Ainsi, au cours de la formation d'espèces polymères on trouve en équilibre avec des monomères et oligomères d'acide silicique, des espèces colloïdales hautement polymérisées et plus ou moins chargées [1]; la coexistence de ces différentes espèces et leur proportion relative sont étroitement liées au pH et à la concentration des solutions.

L'acide *orthosilicique* est considéré comme un acide faible dont les pK_a sont respectivement 9,5 et 12,6 pour la 1ère et la 2ème fonction acide [9]; selon Weres [5] dans l'hypothèse où l'acide silicique a 4 protons équivalents, le pK_a intrinsèque de chacun de ces protons est en réalité $9,8 + \log 4$ soit $pK_a = 10,4$.

En fait lors de la polymérisation de l'acide silicique, la répartition à la surface des particules de silice de groupes silanols primaires, secondaires, tertiaires augmente le caractère acide du groupe hydroxyle; ces groupes hydroxyles peuvent être isolés mais aussi plus ou moins perturbés par des hydroxyles voisins. Or la résonance des charges accroît la labilité du proton dont l'acidité varie avec la connectivité, c'est à dire le nombre de liaison siloxane dans lequel est engagé l'atome de silice; c'est ainsi qu'un groupe silanol tertiaire est plus acide qu'un groupe silanol secondaire, lui-même plus acide qu'un groupe silanol primaire.

Ainsi l'acide polysilicique est un polymère porteur de n sites pouvant échanger des protons et dans l'hypothèse où les ionisations des divers groupes silanols de la chaîne sont indépendantes les unes des

*Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

autres, l'acide polysilicique se comporte comme un acide simple; sa courbe de neutralisation n'est ni fonction de la masse moléculaire, ni de la polydispersité et il peut être décrit au moyen d'une constante d'acidité unique K_a égale à celle de l'acide silicique monomère bien qu'il n'y ait aucune raison à une telle identité.

En effet dans le cas de la dissociation ionique de l'acide polysilicique, les groupements silanols s'ionisent avec une difficulté croissante lorsque le degré de neutralisation α s'élève car la densité de charge augmentant, l'énergie d'ionisation nécessaire à la libération des protons se trouve de plus en plus importante; dès lors la constante de dissociation K_a n'est qu'une constante apparente qui dépend du degré de neutralisation par l'intermédiaire de l'énergie libre électrostatique d'excès, fonction croissante de α ce qui se traduit par une augmentation du pK_a avec le degré d'ionisation.

Des déterminations potentiométriques du pH à différents degrés de neutralisation de l'acide silicique et l'utilisation de la relation dite d'Henderson Hasselbach pour représenter empiriquement la neutralisation

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{app}} + \eta \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

où $\text{p}K_{\text{app}}$ et η sont des données expérimentales, doivent permettre de suivre l'évolution de l'ionisation de l'acide polysilicique sous l'effet de la variation du pH et en fonction de la concentration en silice; par ailleurs à partir du tracé graphique de la relation linéaire

$$\text{pH} = f \left(\log \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$$

tout écart de η à l'unité doit être considérée comme une mesure des effets électrostatiques tandis que l'éventuelles ruptures de pente sont significatives de l'apparition de transitions conformationnelles lors de la neutralisation.

Dans une étude préliminaire à des travaux concernant la gélification proprement dite de l'acide silicique, il nous a paru nécessaire d'analyser par potentiométrie l'évolution de l'ionisation de l'acide polysilicique sous l'effet de la variation du pH et en fonction de la concentration en silice.

MATERIELS AND METHODES

Une solution mère de silicate de sodium est préparée par fusion à chaud d'Aerosil 200 dans une solution d'hydroxyde de sodium 4 M; la concentration de la silice dissoute exprimée en g l^{-1} est déterminée gravimétriquement; 6 g d'aerosil 200 permettent d'obtenir une solution de silicate 0,1 M dont le pH est voisin de 13.

A partir de cette solution mère de silicate on prépare deux solutions: une solution A d'acide silicique correspondant à la solution à titrer et obtenue par acidification de la solution de silicates par un acide donné jusqu'au point isoelectrique ($\text{pH} = 2-3$) [3, 10]; deux acides ont été employés: l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique; une solution B de silicate de même concentration que la solution A est

amenée à la même force ionique par addition soit de chlorure de sodium, soit de phosphate monosodique.

Les mesures potentiométriques sont effectuées à l'aide d'un Stander pH meter 82 muni d'une microburette AB 480 successivement sur des mélanges des solutions A et B obtenus en versant progressivement dans un volume initial V_A de la solution A des quantités croissantes V_B de la solution B de silicates; un tel procédé permet d'effectuer des mesures à des degrés de neutralisation α croissants, le degré de neutralisation étant défini comme le rapport entre le volume ajouté et le volume total de solution ($\alpha = V_B/V_A + V_B$).

Par ailleurs comme il est bien connu que la forme des espèces polymères de silicates dépend du mode de préparation et que l'acidification entraîne un changement de la nature des espèces [2], nous avons également effectué les mesures potentiométriques sur toute une gamme de mélanges des solutions A et B dans des proportions déterminées, chaque mélange correspondant à un degré de neutralisation α connu étant préparé extemporanément.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons procédé à l'établissement des courbes de neutralisation de l'acide silicique obtenu par acidification de la solution mère de silicates avec l'acide phosphorique. Aux différentes concentrations on a évalué la constante d'ionisation K_a à partir de laquelle nous avons convenu d'une part de chiffrer moyennant certaine hypothèse, le nombre de groupements silanols ionisables, d'autre part de tracer les courbes d'ionisation afin de calculer la quantité de silice dissoute. En outre le tracé à chaque concentration des courbes d'Henderson-Hasselbach et leur analyse ont été réalisés afin de mettre en évidence les changements conformationnels susceptibles de se produire en cours d'ionisation.

Cette étude est reconduite en employant l'acide chlorhydrique pour acidifier la solution de silicates.

Courbes de potentiométrie

Les mesures potentiométriques ont été réalisées sur 5 solutions d'acide silicique de concentrations respectives: 0,5-1-2,4-3 et 5 g l^{-1} progressivement neutralisées; à noter que sur les courbes de neutralisation (Fig. 1) nous avons superposé au volume de solution de silicate ajouté V_B , le degré de neutralisation α correspondant.

L'analyse de ces courbes de titrage montre que les pH de stabilisation deviennent de moins en moins alcalins au fur et à mesure que la concentration en acide silicique de la solution augmente puisque le pH de stabilisation du sol à 5 g l^{-1} n'est plus que de 7,8. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que les interactions électrostatiques étant déterminées par la charge globale, l'effet du voisinage immédiat des charges est d'autant plus grand que les sols sont plus concentrés ce qui exalte le caractère acide. Enfin nous avons déterminé les valeurs des $\text{p}K_a$ propres à chaque solution (Tableau 1).

Le nombre n de groupes silanols ionisables ne peut être évalué sans l'hypothèse que la dissociation de chaque site se fait isolément en l'absence d'interactions. Ce raisonnement inexact a été adopté

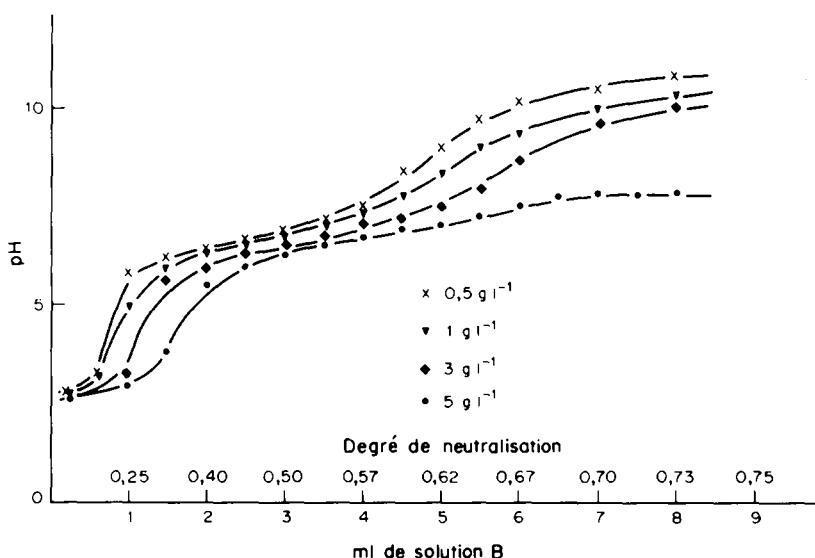


Fig. 1. Courbes de neutralisation de l'acide silicique à différentes concentrations: système silicate-acide phosphorique.

Tableau 1

	Concentration (g l^{-1})				
	0.5	1	2.4	3	5
Force ionique	1.541	1.549	1.580	1.583	1.616
pK_a	6.90	6.85	6.70	6.60	6.30
Nombre groupe (n)	2965	3327	4692	5916	11805

par bien des auteurs et a dans notre cas, le mérite de chiffrer l'évolution de cette donnée en fonction de la concentration. La constante de dissociation intrinsèque K_a de l'acide silicique étant égale à 10.4 [5], on détermine n à partir de la relation:

$$K_a = (n - v + 1) K_0/v$$

où v est la charge du site fonctionnel et K_a la constante d'ionisation à la concentration considérée.

Les valeurs des pK_a ci-dessous indiquent une variation inverse proportionnelle à la concentration:

La diminution du pK traduit une augmentation de l'acidité du milieu consécutive à l'augmentation du nombre de groupe silanol et à l'augmentation de la densité des charges. En outre l'acidité des groupes individuels augmente avec la connectivité du groupe auquel ils sont liés [11].

Courbes d'ionisation et de solubilité

A partir de ces données, ont été calculé en fonction du pH les pourcentages d'ionisation de l'acide silicique (Fig. 2) et la quantité S'_0 de silice dissoute (Fig. 3) [12] sachant que:

$$\% \text{ ionisation} = 100 : 1 + \text{antilog} (pK_a - pH)$$

$$S'_0 = (\text{silice}) \cdot \{1 + \text{antilog} (pH - pK_a)\}.$$

Il ressort que:

Les courbes d'ionisation révèlent une proportion notable d'espèces ionisées dès que le pH est égal à 6; au-dessus de cette valeur, une variation d'une unité de pH entraîne une augmentation de plusieurs dizaines d'unités du pourcentage d'ionisation;

à pH = 8, l'ionisation est pratiquement totale;

les courbes de solubilité de la silice montrent que, pratiquement négligeable jusqu'à pH = 7, la solubilité S'_0 de la silice augmente très rapidement à partir du pH = 8.

Courbes d'Henderson-Hasselbach

La présence de très nombreux sites ionisables sur le polymère rend indispensable la prise en compte de l'évolution de la forme et des dimensions des espèces présentes au fur et à mesure de l'ionisation. Or, les courbes d'Henderson-Hasselbach permettent de mettre en évidence les changements conformationnels survenant en cours d'ionisation.

Quelle que soit la concentration de la solution initiale d'acide silicique, les courbes d'Henderson-Hasselbach (Fig. 4) présentent deux points de transitions, l'un P correspondant au pH = 3, l'autre Q au pH = 7.

Etant donné le faible degré d'ionisation à pH = 3, le premier point P marque la formation du dimère puis d'oligomères linéaires ou cycliques, enfin du polymère. Dès qu'une ionisation importante est atteinte à pH = 7, on sait qu'une solubilisation de la silice rentre en compétition avec la formation du polymère; le deuxième point Q rend compte du début de ce phénomène. Ainsi la zone de pH située entre 3 et 7 correspond à la zone de formation du polymère d'acide silicique; c'est la zone de transition entre l'acide silicique monomère et l'ion silicate. Il convient par ailleurs de noter entre pH = 3 et 7 l'allure non linéaire pourtant théoriquement attendue des courbes d'Henderson-Hasselbach; cette non linéarité est vraisemblablement le reflet de l'existence bien connue en

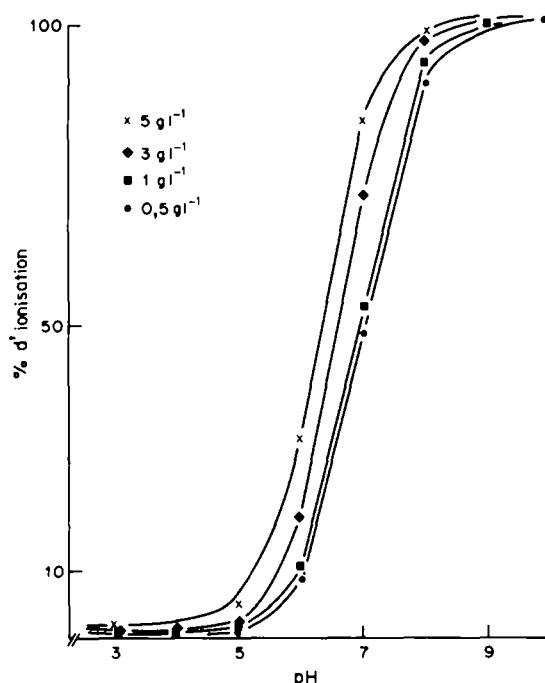


Fig. 2. Courbes d'ionisation de l'acide silique à différentes concentrations.

solution d'espèces polymères diverses d'acide silique dans la zone de transition.

Selon Zimm et Rice [13] il est possible à partir de ces courbes d'évaluer la variation de l'énergie d'interaction au cours des différentes phases de transition, énergie proportionnelle à l'aire délimitée par

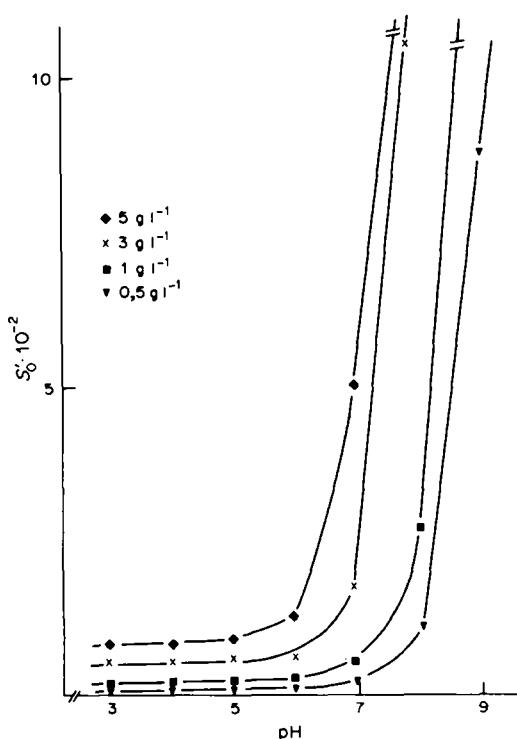


Fig. 3. Courbes de solubilité de l'acide silique à différentes concentrations.

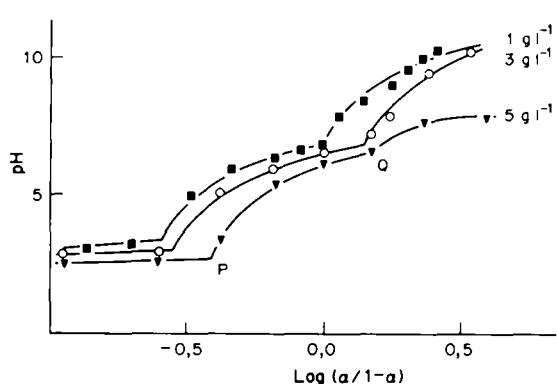


Fig. 4. Courbes D'Henderson-Hasselbach: système silicate-acide phosphorique.

les différentes parties de la courbe du pK apparent au cours de l'ionisation. L'examen des courbes $pK_{app} = f(x)$ (Fig. 5) révèle l'existence de trois états conformationnels:

dans la première partie de la courbe (phase I), où le degré d'ionisation est sensiblement inférieur à 0,3, l'aire au-dessous de la courbe indique que l'énergie libre d'ionisation affectuée d'un signe négatif traduit le processus spontané et coopératif de l'ionisation de l'acide silique monomère, coopératif en ce sens que le dimère formé est le facteur initiateur de la polymérisation.

dans la partie centrale (phase II), le pK évolue relativement peu; c'est une zone de transition délimitée par $0,3 < x < 0,6$ soit $6 < \text{pH} < 7$ correspondant à une phase d'équilibre entre les diverses espèces polymères d'acide silique.

dans la partie terminale (phase III), où le degré d'ionisation est supérieur ou égal à 0,6 l'aire audessus de la courbe est le reflet des interactions électrostatiques répulsives consécutives à la forte densité de charge, interactions qui gênent la solubilisation de la silice.

A la concentration la plus élevée de 5 g l^{-1} , on obtient dans la partie terminale un phénomène retardé quant au degré d'ionisation, de faible amplitude et de signe négatif contrairement aux résultats des autres concentrations: la phase I d'ionisation s'étend jusqu'à une valeur de x égale à 0,4, la phase II zone de transition est délimitée par $0,4 < x < 0,7$ et la

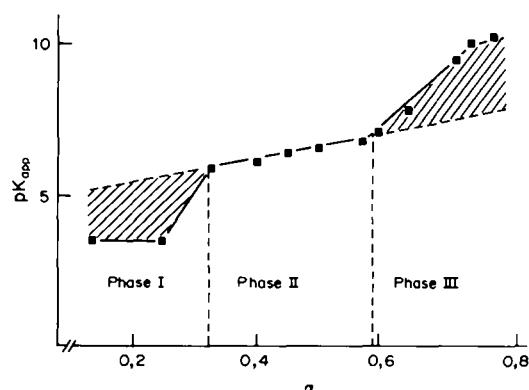


Fig. 5. Variation du pK apparent d'une solution d'acide silique à 3 g l^{-1} en fonction du degré de dissociation.

phase III pour $\alpha > 0,7$; il est possible qu'à cette concentration plus élevée, l'accessibilité des fonctions soit particulièrement perturbée ce qui aurait pour conséquence le maintien de quelques groupes silanols isolés susceptibles de subir l'ionisation en fin de neutralisation.

Influence du mode de préparation des solutions

Le mode de préparation des solutions influençant la polymérisation de l'acide silicique nous avons reproduit le titrage d'une solution d'acide silicique à 5 g l^{-1} en effectuant les mesures potentiométriques sur des solutions préparées extemporanément à chaque degré de neutralisation voulu. On constate que si la courbe d'ionisation reste pratiquement identique à celle précédemment obtenue la courbe de titrage est modifiée: il existe une forte élévation du pH à 11 lorsque le degré de neutralisation atteint 0,75, élévation qui n'était pas observée à la même concentration dans les résultats précédents et le pK se trouve lui-même élevé à 6,7, ce qui caractérise une solution moins acide que précédemment. Par ailleurs, la courbe du pK apparent signale dans la partie terminale (Fig. 6) une énergie d'interaction affectée cette fois-ci d'un signe positif comme pour les concentrations plus faibles. L'explication serait la suivante: dans ce mode de préparation les diverses espèces qui se forment ne sont fonction que du pH et de la concentration. L'équilibre qui s'établit est rapide et non tributaire du processus lent et progressif de la polymérisation qui se produit dans des étapes antérieures comme c'est le cas lorsque la solution de silicates est ajoutée progressivement à une même solution d'acide silicique. La conséquence directe est que, aux pH > 8, la quantité de silicate ajoutée n'est pas consommée en totalité et le pH évolue en fonction de cet excès.

Comparaison avec le système silicates-HCl

L'interprétation des courbes de neutralisation obtenues selon le procédé faisant intervenir l'acide phosphorique et l'ajustement de la force ionique par le phosphate monosodique peut *a priori* paraître hasardeuse par suite d'une éventuelle existence d'un milieu tampon phosphate dans la zone de pH étudiée.

Afin de confirmer la validité de nos résultats, il

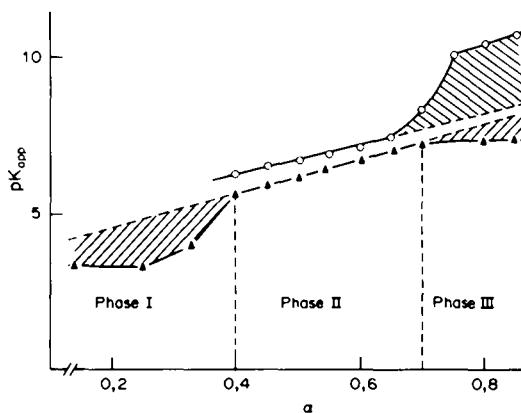


Fig. 6. Variation en fonction du degré de dissociation du pK apparent d'une solution d'acide silicique à 5 g l^{-1} selon 2 modalités de préparation: (▲) neutralisation progressive; (○) mélanges extemporanés.

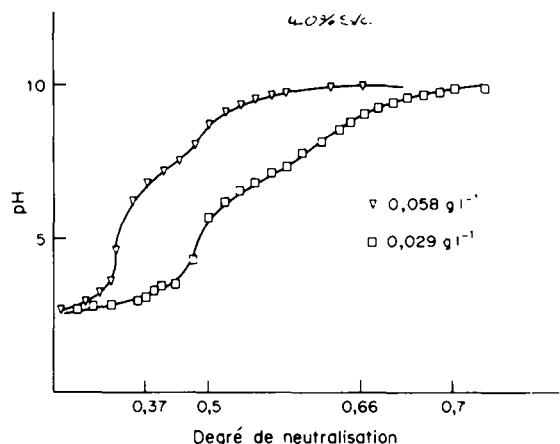


Fig. 7. Courbes de neutralisation de l'acide silicique à différentes concentrations: système silicate-acide chlorhydrique.

nous a paru fondamental de mener en parallèle une étude potentiométrique sur une solution de silicate acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

Plusieurs auteurs ont expérimenté sur le système silicates-HCl à faibles pH [4, 6, 10]; Rothbaum et Rhode [6] ont signalé que la présence d'ions chlorures entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation sans changement toutefois de son mécanisme. Nous avons donc convenu d'effectuer l'étude dans le système silicates-acide chlorhydrique sur des solutions de faibles concentrations en acide silicique 0,056 et 0,029 g l⁻¹, concentrations nettement inférieures à celles employées précédemment dans le système silicates-acide phosphorique.

Les courbes de neutralisation obtenues (Fig. 7) présentent la même allure générale que celles obtenues en milieu phosphorique (Fig. 1) avec notamment une même valeur des pH de stabilisation et les mêmes points d'infexion.

En outre, les courbes d'Henderson-Hasselbach (Fig. 8) mettent en évidence les mêmes points de transition P et Q aux pH 3,5 et 7,4, pH très voisins de ceux déjà trouvés dans le système silicates-acide phosphorique.

Enfin le tracé de la courbe $pK_{app} = f(\alpha)$ (Fig. 9) reflète les mêmes états conformationnels (phase I, II et III); à noter seulement que la zone d'équilibre

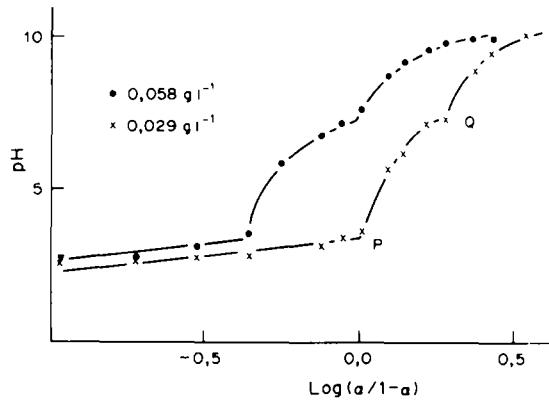


Fig. 8. Courbes D'Henderson Hasselbach: système silicate-acide chlorhydrique.

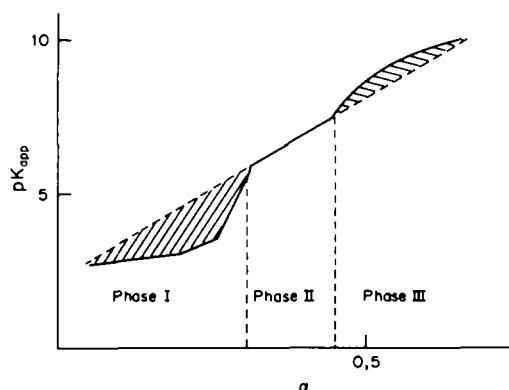


Fig. 9. Variation du pK apparent d'une solution d'acide silique à $0,058 \text{ g l}^{-1}$ en fonction du degré de dissociation: système silicate-acide chlorhydrique.

(phase II) est ici délimitée par $0,3 < \alpha < 0,45$ et se trouve donc moins étendue que précédemment.

Ainsi ces résultats s'avèrent en accord avec les travaux de Rothbaum [6] et surtout démontrent la validité de l'étude et de l'interprétation que nous avons effectuées sur le mécanisme de polymérisation de l'acide silique en utilisant le système silicates-acide phosphorique, système qui présente l'avantage de permettre l'emploi de concentrations en silice plus élevées dans une large zone de pH sans difficulté de préparation des solutions.

CONCLUSION

L'étude potentiométrique menée en parallèle avec les deux systèmes silicate-acide phosphorique et silicate-acide chlorhydrique prouve que les courbes de neutralisation reflètent le comportement de l'ionisation de l'acide silique. Celles-ci mettent en évidence la formation d'un polymère d'acide silique sous l'influence du pH en excluant en particulier la formation de polymères mixtes phosphosiliciques comme déjà démontré par les travaux en spectroscopie de Shen et Klier [14].

L'interprétation des courbes de neutralisation de l'acide polysilicique a permis de situer 2 points de transition l'un à $\text{pH} = 3$ correspondant à l'apparition de la forme ionisée, l'autre à pH très proche de 7 traduisant la présence de la forme anionique monomérique. Entre les deux coexistent les 2 formes ionisée et non ionisée théoriquement favorable à la formation du polymère. Cependant si le premier point de transition marque la possibilité de formation d'espèces oligomériques [15], il semble plus raisonnable de situer la polymérisation proprement dite à $\text{pH} = 6$ auquel la proportion d'espèces ionisées devient significative. En effet, les variations du pK_{app} montrent que l'équilibre des diverses espèces polymériques formés est optimum dans la zone $6 < \text{pH} < 7$.

Ces résultats sont en accord avec la majorité des travaux qui signalent le minimum de la vitesse de réaction de polycondensation à $\text{pH} = 3$ et un maximum à $\text{pH} = 6$ ou même entre 6 et 9 selon les auteurs [4, 6, 16].

L'évaluation de la constante de dissociation du polymère d'acide silique montre, lorsque la concen-

tration augmente, une exaltation de la fonction acide attribuable au plus grand nombre de groupes silanols tertiaires et à l'influence du voisinage immédiat qui a pour effet d'accentuer la résonance des charges.

La nature des espèces initialement présentes a une contribution très importante dans la polymérisation [2]. Dans le premier mode de préparation, où les espèces formées à un pH donné sont maintenues dans le milieu, la polymérisation se poursuit progressivement, les particules déjà existantes continuant à grossir au fur et à mesure de l'ajout de silicates. Ainsi, la forme monomérique ionisée ne se trouve jamais en excès et les forces électrostatiques répulsives n'apparaissent pas comme le montre les courbes du pK apparent; au contraire ces courbes soulignent la présence de groupes silanols non ionisés à la surface de la silice, les particules pourraient donc théoriquement grossir indéfiniment. Toute variation de pH est suivi du rétablissement d'un équilibre entre les différentes espèces colloïdales.

Lorsque la préparation consiste à amener rapidement le pH à la valeur souhaitée, seules les espèces colloïdales de petites tailles peuvent se former, ne permettant pas la consommation des silicates; il vient en outre s'ajouter les forces répulsives dues à l'augmentation du nombre total de charges.

Il faut souligner le comportement potentiométrique particulier du sol à 5 g l^{-1} pour lequel on voit une énergie de transition faiblement négative dans la phase II. Ce comportement peut être attribué à la formation de particules colloïdales de tailles plus élevées dans lesquelles l'accèsibilité des groupes hydroxyles est moindre. La compétition entre polymérisation et solubilisation se trouve déplacée en faveur de la formation du polymère. Enfin, l'intérêt que nous portons à l'emploi de l'acide phosphorique et non d'acide chlorhydrique tient aux travaux que nous effectuons sur la rhéologie de solutions moyennement concentrées en acide silique, travaux qui feront l'objet d'une prochaine publication.

BIBLIOGRAPHIE

- R. K. Iler, *Solubles Silicates* (Edited by J. S. Falcone), Chap. 7. 182nd National Meeting of the American Chemical Society, New York (1982).
- K. R. Andersson, L. S. Dent Glasser and D. N. Smith, *Solubles Silicates* Chap. 8. 182nd National Meeting of the American Chemical Society, New York (1982). (Edited by J. S. Falcone), (1982).
- R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 138 (1980).
- A. C. Makrides, M. Turner and J. Slaughter, *J. Colloid Interface Sci.* **73**, 345 (1980).
- O. Weres, A. Yee and L. Tsao, *J. Colloid Interface Sci.* **84**, 379 (1981).
- H. P. Rothbaum and A. G. Rohde, *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 533 (1979).
- A. D. Bishop and J. L. Bear, *Thermochim. Acta* **3**, 399 (1972).
- S. A. Greenberg and D. Sinclair, *J. phys. Chem.* **59**, 435 (1955).
- H. Biliński and N. Ingri, *Acta chem. scand.* **21**, 2503 (1967).
- J. Eisenlauer, E. Killman and M. Korn, *J. Colloid Interface Sci.* **74**, 108 (1980).
- L. S. Dent Glasser and E. E. Lachowski, *J. chem. Soc. Dalton* **1**, 393; **2**, 399 (1980).
- A. Albert and E. P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants*. Constable, Edinburgh (1971).

13. G. Champetier, *Chimie Macromoléculaire* Vol. II, p. 359. Hermann, Paris (1972).
14. J. H. Shen and K. Klier, *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 56 (1980).
15. C. H. Allen and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 66 (1971).
16. M. Coudurier, B. Baudry and J. B. Bonnet, *Bull. Soc. Chem.* **9**, 3154, 3161 (1971).

Abstract--Ionization and solubility of silicic acid with variation of pH and concentration of silicic acid are studied by potentiometric measurements. Two characteristic points appear on titration plots: the first point occurs at pH = 3 with formation of the ionized silicic acid; the second at pH = 7 is interpreted as revealing monomeric species. Diverse species of ionized silicic acid are in sols between pH = 3 and 7; the sols contain the smallest species of polymer for pH < 6 and show an optimum of polymerization for pH ≥ 6.