

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### A General Computer Program for the Simulation of Reaction Kinetics by the Monte Carlo Technique\*

J. Weber\*\* and F. Celardin

Department of Chemistry, University of Geneva

#### Summary

A general computer program for reaction kinetics simulation by the Monte Carlo technique, capable of handling any reaction sequence up to ten elementary steps, without modifying the program structure and thus requiring no knowledge of programming for its use, is reported. The program may be obtained upon request.

Techniques for the resolution of sets of differential equations which are adaptable to automatic computation (i.e. Runge-Kutta predictor corrector or the stiffly stable numerical integration techniques of Gear [1]) are presently in current use by kineticists.

From a totally different point of view, the stochastic Monte Carlo approach achieves the same results in a manner which we find satisfying from phenomenological as well as theoretical aspects of reaction kinetics. Here, the problem is not solving mathematical expressions as in the above mentioned techniques. This simulation consists in reproducing the physical phenomenon of discrete random encounters between reacting particles with the simplifying assumption that each encounter leads to products. The encounter frequency is determined by the rate constant, while the probability of encounter is dependant on the concentrations of the species. The total event or the macroscopic view is obtained by the sum of discrete events. A very illustrative explanation of this procedure is given by Rabinovitch. [2]

Most computer programs using this technique and published up to now, are written either for a particular reaction mechanism or require more than elementary knowledge of computer language.

The following program written in Fortran is designed to simulate any complex reaction sequence not exceeding ten elementary steps without any modification in the program structure. Thus, it requires no knowledge of computer programming for its use.

#### Program description

The original program by Schaad [3] for Monte Carlo simulation of reaction kinetics, requires a considerable

\* Received February 24, 1976

\*\* Dr. Jacques Weber, Section de Chimie, Université de Genève, Quai Ernest Ansermet 30, CH-1211 Genève 4

computer memory space and hence it hasn't been much favoured.

More recently, Dixon and Shafer published a basic program unit circumventing this drawback. [4] The program presented here is written based on the original ideas of these workers, with the main computing effort consisting in the generalization procedure in order to include most of all possible reaction sequences.

The program operation may be grossly subdivided into two main operations: a) random selection of the reaction step to be considered, b) testing for reaction occurrence.

a) Simulating complex reaction sequences, the order according to which each reaction step is considered influences greatly the evolution of the whole system. Randomization of this order is therefore necessary for a good simulation. This implies a choice among  $n$  factorial permutations for an  $n$  step reaction with the accompanying increase of computing time. Here, this problem is solved by dividing the reactions into three groups: 1) consecutive and independent reactions, 2) two step concurrent reactions and 3) three step concurrent reactions. Randomization is then achieved in

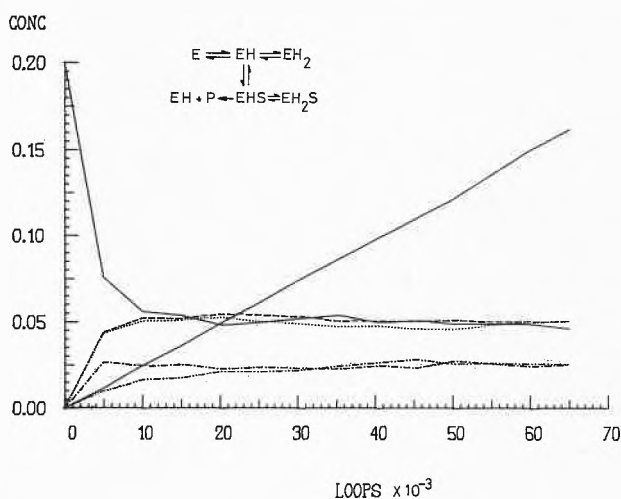


Fig. 1: Monte Carlo simulation of an enzymatic reaction mechanism  $[EH]_0 = 0.2$ ;  $[E]_0 = [EH_2]_0 = [EHS]_0 = [EH_2S]_0 = [P]_0 = 0.0$  All rate constants are taken equal to 1

(—): EH; (···): E; (---):  $EH_2$ ; (-·-·-): EHS; (- - - -):  $EH_2S$ ; (—): P

each of these three groups, the order in which the different groups are selected being also randomized. This procedure leads to a substantial decrease in the number of the possibilities among which a random selection has to operate and allows important savings in computer time.

b) Testing for reaction occurrence is accomplished according to Dixon and Shafer's basic program. Thus, if a computer generated normalized random number is less than the product of the normalized rate constant times the reactant concentrations, the reaction is said to occur and the concentrations of the reactants are decreased by a desired amount while those of the products are increased by the same amount. The reaction is said not to occur if the random number is greater than the above product.

The total number of events considered is proportional to the time scale for the reaction.

With this program the reproduction of very complex reaction sequences becomes a rather simple matter. As an example of this versatility the graphic output for a pH dependent enzyme reaction [5] is presented in Fig. 1. A listing of the program with instructions for its use is available upon request.

The Computer Center of the University of Geneva is gratefully acknowledged for a grant of computer time.

### References

- 1 C. W. Gear: "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1971, Chapter 11.
- 2 B. Rabinovitch: J. Chem. Educ. 46 (1969) 262.
- 3 L. J. Schaad: J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 3588.
- 4 D. A. Dixon and R. H. Shafer: J. Chem. Educ. 50 (1973) 648.
- 5 A. Williams: "Introduction to the Chemistry of Enzyme Action", McGraw-Hill, London 1969, p. 25.

## Séparations rapides de traces métalliques sur goutte de mercure \*

E. Mérat \*\* et W. Haerdi \*\*\*

Laboratoire Cantonal et Université de Genève

### Summary

Fast separations of traces of metals on a mercury drop. The proposed method is based on the adsorption of uncharged complexes of the metals to be separated on the mercury drop. We have demonstrated how the calculation of the various possible complexes allows the determination of the selectivity of the separation. Some examples are given regarding the metal ions  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  and the ligands  $\text{OH}^-$  and  $\text{I}^-$ .

### Introduction

Dans de précédents travaux [1-3], nous avons décrit la séparation du cuivre par adsorption de complexes peu ou pas chargés sur du mercure métallique.

Afin d'étudier de plus près le mécanisme de la séparation et d'en déterminer les conditions optima, nous avons envisagé d'appliquer la méthode à la séparation d'ions métalliques à potentiel redox petit, ne pouvant pas être réduits par le mercure métallique:  $\text{Co}^{++}$  et  $\text{Mn}^{++}$ .

Les résultats de cette étude nous ont permis d'établir les conditions nécessaires pour effectuer des extractions successives de divers ions en solution et de prévoir les interférences possibles.

Nous ne reviendrons pas ici sur le principe de la méthode et sur le mode opératoire, cela ayant déjà été fait [1-3].

\* Reçu le 5 mars, 1976

\*\* Dr. E. Mérat, Laboratoire Cantonal de chimie, 22, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

\*\*\* Prof. Dr. W. Haerdi, Département de chimie minérale et analytique, sciences II, 30, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

### Résultats

Le complexant utilisé pour l'étude de la séparation du cobalt et du manganèse est l'ion  $\text{OH}^-$ , toujours présent en milieu aqueux. Les dosages sont effectués par mesure de l'activité des traceurs radioactifs  $^{60}\text{Co}$  et  $^{54}\text{Mn}$ .

### Rendements d'extractions en fonction du pH

Les conditions expérimentales sont les suivantes: solutions aqueuses (4 ml) dont le pH est établi par addition de NaOH et mesuré avant et après chaque extraction. On n'utilise pas de tampons pour ne former que des hydroxo complexes.  
volume de la goutte de mercure: 0,5 ml  
température: 23°C  
temps d'agitation: 1 min

Les résultats sont donnés sous forme de graphiques sur les fig. 1 et 2. Les courbes expérimentales sont superposées aux courbes calculées de répartition des divers complexes hydroxylés en solution (constantes provenant de [4]).

Comme dans le cas de l'extraction du cuivre en milieu iodure [3], on note des maxima d'extraction aux pH où la particule dominante en solution est non chargée (correspondant aussi au domaine d'insolubilité des hydroxydes). Les zones de faibles rendements coïncident avec la prédominance en solution des particules chargées  $\text{Co}^{++}$  et  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ , respectivement  $\text{Mn}^{++}$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ .

### Etude cinétique

Les résultats obtenus ci-dessus, particulièrement en ce qui concerne les solutions diluées, ne sont pas toujours

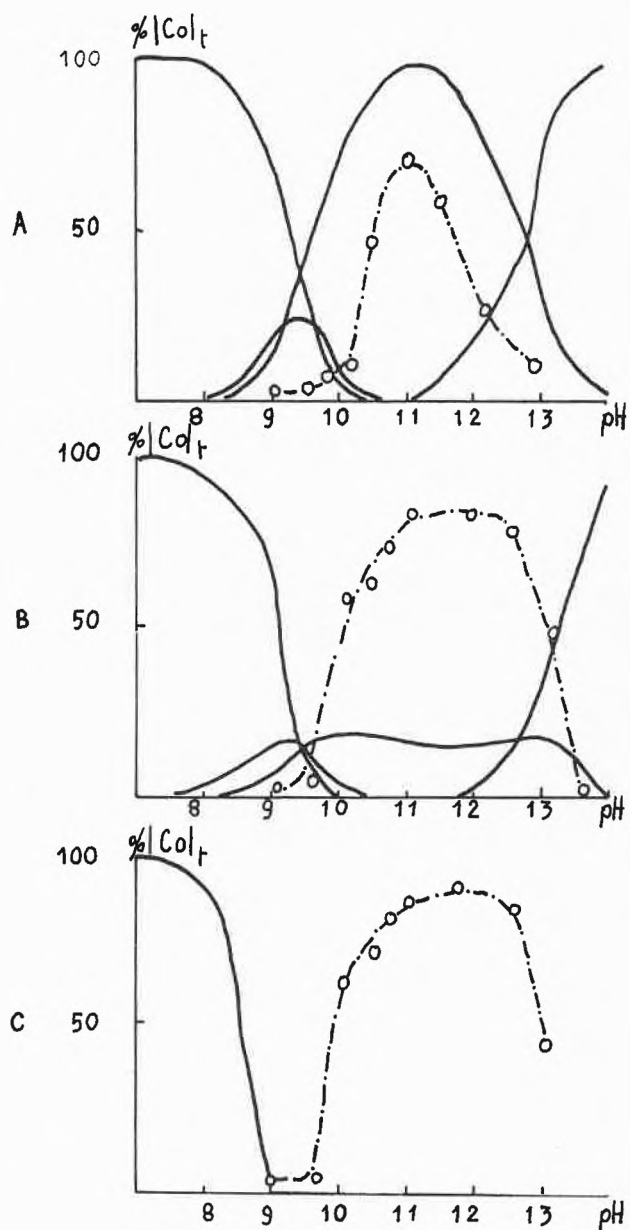


Fig. 1: Extraction de Co(II), rendements en fonction du pH

$[Co]_{total} = 10^{-6} M$  (A),  $10^{-5} M$  (B),  $10^{-4} M$  (C)

— courbes calculées, concentrations relatives des complexes en solution  $pH < 8$   $Co^{++}$   
 9-10  $CoOH^+$  (max.)  
 ~11  $Co(OH)_2$  (max.)  
 > 13  $Co(OH)_3^-$   
 somme des conc. relatives < 100% =  $Co(OH)_2$  précipite  
 - - - courbes expérimentales

très satisfaisants. L'étude cinétique doit permettre d'une part de déterminer les conditions d'extraction permettant d'obtenir des rendements plus favorables, d'autre part d'obtenir des précisions sur le mécanisme de la réaction. Nous avons repris les solutions diluées de  $Co^{++}$  à différents pH et effectué des extractions en variant le temps d'agitation. Les résultats obtenus sont donnés sur la fig. 3. Les paliers obtenus indiquent l'existence d'un état d'équilibre des particules entre la

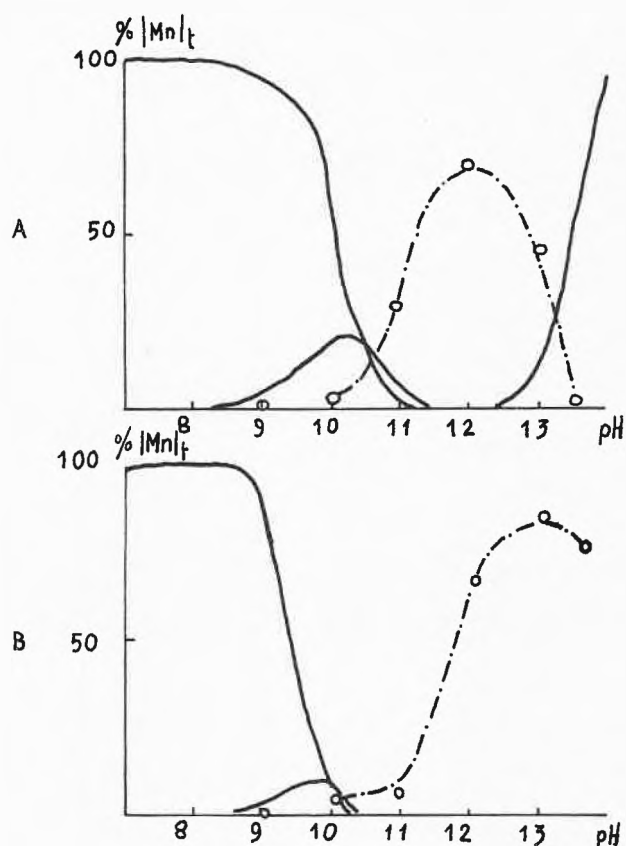


Fig. 2: Extraction de Mn(II), rendements en fonction du pH

$[Mn]_{total} = 10^{-5} M$  (A),  $10^{-4} M$  (B)

— courbes calculées, concentrations relatives des complexes en solution  $pH < 8$   $Mn^{++}$   
 10  $MnOH^+$  (max.)  
 > 13  $Mn(OH)_3^-$   
 somme des conc. relatives < 100% =  $Mn(OH)_2$  précipite  
 - - - courbes expérimentales

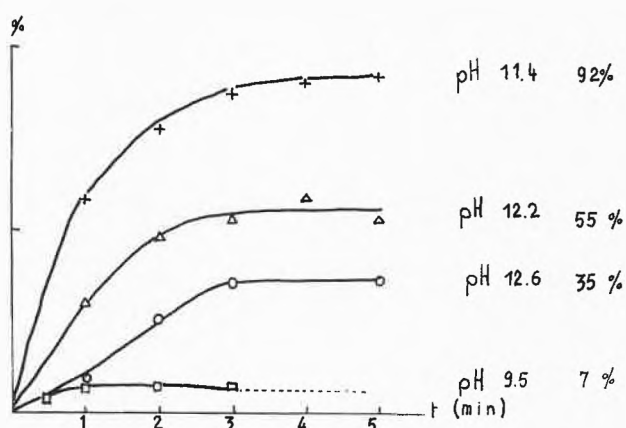


Fig. 3: Extraction de Co(II), rendements en fonction du temps d'agitation

$[Co]_{total} = 10^{-6} M$

surface de la goutte de mercure et la solution après un temps d'agitation donné. Ces rendements d'extraction à l'équilibre sont très proches des valeurs des concentrations relatives des particules en solution (valeurs calculées).

### Etude du comportement des particules adsorbées

Cette étude a pour but d'obtenir de nouveaux renseignements sur l'équilibre particules adsorbées  $\rightleftharpoons$  particules en solution et de prévoir la désorption des ions métalliques fixés sur le mercure, souvent nécessaire à leur dosage par voie chimique. Quand la goutte de mercure, avec les particules adsorbées, est agitée dans une solution aqueuse ne contenant pas de complexant (par exemple, pour le cobalt:  $pH \leq 6$ ), le métal est désorbé quantitativement et se retrouve quasi instantanément en solution. Si la goutte de mercure et les particules qui y sont fixées sont agitées dans une solution contenant la même concentration en complexant que celle où a été effectuée l'extraction, le rapport métal fixé/métal total reste quasiment constant.

Si on met en présence le système adsorbant-adsorbé de solutions contenant du complexant et diverses concentrations du métal à séparer, on constate que l'équilibre n'est pas limité aux particules fixées lors de la première extraction et que les particules contenues dans les nouvelles solutions y participent.

### Séparation de plusieurs ions, interférences

D'une manière générale, on peut prévoir que toute particule neutre ou faiblement chargée stable dans les conditions d'extraction interférera.

Plus le palier d'extraction maximale (voir fig.1 et 2) sera étroit, plus sélective sera la méthode et plus limitées les conditions dans lesquelles l'extraction est possible.

#### Séparation $Cu^{++} - Pb^{++}$ :

Cette séparation n'est pas réalisable quantitativement en milieu iodure: on peut trouver en solution des complexes non chargés de  $Pb^{++}$  pour  $[I^-] \geq 10^{-2} M$ , zone d'extraction maximale du cuivre [3].

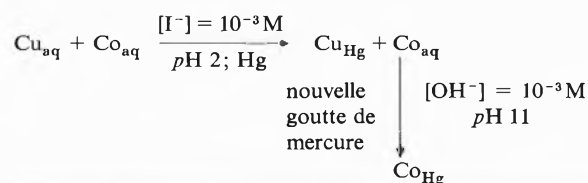
#### Séparation $Co^{++} - Fe^{+++}$ :

On peut réaliser cette séparation en milieu hydroxyde. Elle est particulièrement intéressante en ce qui concerne les isotopes radioactifs 59-Fe et 60-Co: leurs spectres d'émission  $\gamma$  se ressemblent beaucoup et leurs pics principaux ne peuvent être résolus par un système de détection à cristal de NaI.

Le complexe Fe(III)-hydroxyde est séparé à  $pH$  6 (ajusté au moyen de  $NaHCO_3$  M/10 sous barbotage d'azote pour chasser le  $CO_2$ ). Après cinq minutes d'agitation, le fer ( $10^{-5} M$ ) est séparé à 95%. Le cobalt restant en solution peut être extrait par une nouvelle goutte de mercure à  $pH$  11.

#### Séparation $Co^{++} - Cu^{++}$ :

Cette séparation est réalisée en milieu iodure à différents  $pH$  selon le schéma:



De cette façon, nous avons obtenu les résultats donnés sur la fig. 4.

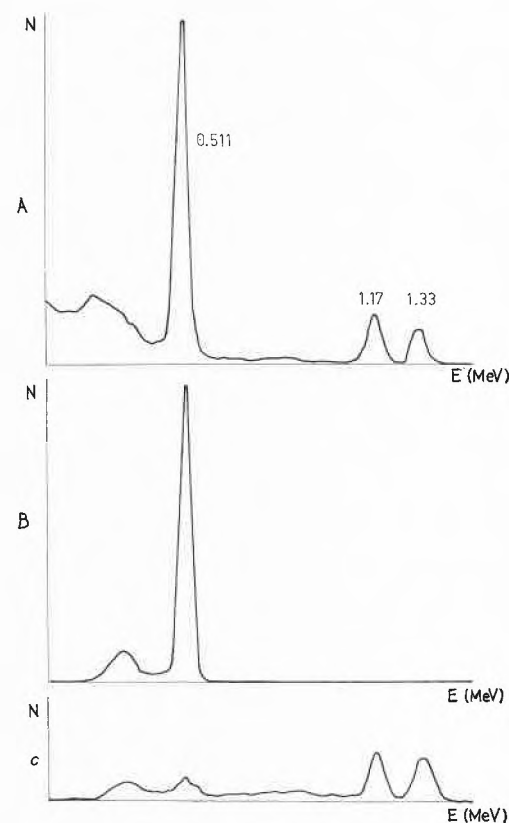


Fig. 4: Séparation cuivre-cobalt: spectres

- A) solution avant la séparation  
 B) goutte de Hg après la première extraction  
 C) goutte de Hg après la deuxième séparation

### Séparation de Cu(II) d'un milieu naturel:

Nous avons déterminé (dosage par dilution isotopique) le cuivre contenu dans des eaux naturelles.

Dans les conditions de  $pH$  (environ 2-3) et de concentration en iodure ( $10^{-3} M$ ) fixées précédemment, le cuivre est adsorbé et ainsi séparé quantitativement ( $\sim 99\%$ ) sur la goutte de mercure.

### Discussion

Les résultats obtenus montrent que la technique de séparation par adsorption sur goutte de mercure peut être rendue très sélective par le choix approprié des conditions d'extraction, les facteurs les plus importants étant la nature et la concentration du complexant.

Cette méthode présente des avantages de simplicité et de rapidité d'une part, de sensibilité plus grande que les méthodes par précipitation d'autre part.

La limite du point de vue de la sélectivité est du même type que dans les méthodes de précipitation ou d'échange d'ions: il faut trouver le complexe adsorbable qui se forme avec le métal à séparer quand les autres métaux en solution n'en forment pas.

*Bibliographie*

- 1 *J. Brand et W. Haerdi*: séparation radiochimique rapide du cuivre par réduction et adsorption sur le mercure; *Anal. Chim. Acta* 63 (1973) 139-146.
- 2 *W. Haerdi et E. Mérat*: séparation de traces métalliques sur goutte de mercure; application à la préconcentration du cuivre; *Z. Anal. Chem.* 264 (1973) 376-377.
- 3 *E. Mérat et W. Haerdi*: quelques considérations sur la séparation du cuivre en milieu iodure par adsorption sur surface de mercure; *Chimia* 27 (1973) 220.
- 4 *L.-G. Sillen*: Stability constants of metal-ion complexes; *The Chem. Soc. London, special publ. No 17* (1964).