

金属离子水解常数 pK_1 的人工神经网络研究

杨兴华^{*1} 印春生²

(¹ 湖南怀化学院化学化工系, 怀化 418008)

(² 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

关键词: 函数连接型神经网络 金属离子 水解常数
分类号: O614.33

0 引言

水解常数是金属离子水溶液化学的重要基础数据。金属离子水解常数通常由实验测得。迄今为止, 文献中报道的金属离子水解常数数据尚不完整^[1-5]。在理论上, 金属离子的水解常数是金属离子的结构有关的。不少学者对从理论上计算金属离子的水解常数进行过研究^[4,6-10]。还有一些文献^[11,12]侧重对镧、锆系金属离子水解常数进行了计算研究。由于金属离子水解常数与有关结构参数之间的关系具有很强的非线性, 各种主要基于线性拟合的方法被证明都存在一定的局限性, 尤其在对选定范围之外的样本进行预测时常常出错。本文应用人工神经网络方法研究金属离子的结构参数与水解常数之间的关联, 基于人工神经网络有好的非线性处理能力和自学习功能, 结果表明, 它较好地解决了上述局限性和预测的问题。对 55 个已知金属离子 pK_1 数据进行了关联计算, 计算值与实验值线性相关系数 0.99, 对于用各种线性方法计算时误差较大的 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Tl^{3+} 等几个离子也获得了满意的结果。在此基础上, 对目前尚缺的 19 种金属离子的水解常数进行了预测。

1 函数连接型神经网络算法

本文采用 Pao^[13]提出的一种新型神经网络—函数连接型网络 (FLN), 它采用函数连接增强的方式, 即把原始模式的分量或原始模式本身作为自变量, 求出一组线性无关函数的估计值来作为新增输入模

式的值, 从而在没有加入任何新的“特定”信息的前提下增强了模式表达和非线性处理能力。同时, 由于它的算法简洁及没有隐含层, 学习速度大大提高。用 FLN 处理化学中的分类、校正等问题均显示了良好的特性^[14,15]。

FLN 对原始信号矢量进行增强的方式有两种: 函数展开型 (FE) 和联合激励型 (JA)。函数展开型直接对各个分量分别增强, 能提高分类或估计的分辨率。而联合激励型则更快地对结果进行定性。鉴于金属离子的 pK_1 与有关结构参数之间非线性较强, 本文采用函数展开-二阶联合激励混合增强模式。连接函数集采用 $(\sin kx, \cos kx)$ 。激活函数为 Sigmoid 函数, 采用推广的 δ 规则学习。具体算法如下:

(1) 对原始输入 $S=\{S_1, S_2, \dots, S_M\}$ 进行非线性增强变换生成新的模式:

$$In=\{In_1, In_2, \dots, In_M\}$$
$$=\left\{\sum_{i=1}^N S_i, \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N S_i S_j, \dots, \sum_{i=1}^{N-K+1} \sum_{j=i+1}^{N-K+2} \dots \sum_{l=i+K-1}^N (S_i S_j \dots S_l)\right\} \quad (1)$$

式中, M 为原始样本数, N 为增强后的模式数, 即 FLN 中的输入层节点数。必须注意, 要消除增强后的数据冗余度, 控制扩展后的输入层节点数接近于训练样本数。

(2) 计算输出层的净输入:

$$Net_{pj} = \sum_{i=1}^n W_{ji} \cdot In_{pi} \quad (2)$$

式中, Net_{pj} 是样本 p 在输出节点 j 的净输入。 W_{ji} 是

收稿日期: 2004-03-05。收修改稿日期: 2004-07-22。

湖南省高校科研资助项目 (No.01C035)。

* 通讯联系人。E-mail: hhyangxh@163.com

第一作者: 杨兴华, 男, 42 岁, 副教授; 研究方向: 计算机化学。

输入层节点 i 和输出层节点 j 之间的权重。 In_{pi} 是样本 p 在输出节点 i 处的输入。

(3) 计算输出层的输出:

$$\text{Out}_{pj} = F(\text{Net}_{pj} + \theta_j) \quad (3)$$

式中, $F(x) = 1/(1 + \exp(-x))$ 。

(4) 定义目标输出与实际输出之差:

$$D_{pj} = \text{Target}_{pj} - \text{Out}_{pj} \quad (4)$$

所有样本的总均方差定义为:

$$E = \frac{1}{2P} \sum_{p=1}^P \sum_{j=1}^J D_{pj}^2 \quad (5)$$

式中, J 是输出层的节点数。

(5) 权重及阈值的调节:

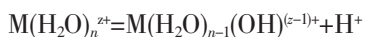
$$\Delta W_{ji}(t) = \eta \times \sum_{p=1}^P (\delta_{pj} \times \text{In}_{pi}) + \alpha \times \Delta W_{ji}(t-1) \quad (6)$$

$$\Delta \theta_j(t) = \eta \times \sum_{p=1}^P \delta_{pj} + \alpha \times \Delta \theta_j(t-1) \quad (7)$$

式中, ΔW_{ji} 是输出层的节点 j 和输入层的节点 i 间的权重调节量。 $\Delta \theta_j$ 是输出层的节点 j 处的阈值调节量。 η 是学习速率, α 是动量因子, t 和 $(t-1)$ 分别代表当前和上一次的迭代次数。

2 金属离子水解常数的计算

金属离子的水解是逐级进行的。对 Z 价金属离子 M^{Z+} , 其第一级水解反应可以用下式表示:



水解程度的大小可用水解常数 K_1 表示, 常用的是其负对数 pK_1 。文献[1]和[2]中汇集了金属离子水解常数的实验测定值。但是, 水解过程比较复杂, 不同的测定和计算方法得出的水解常数的数值常有出入, 甚至相差很大[1,2,4,8,5,10]。

水解反应的实质, 是水合金属离子中的水分子 HO-H 受金属离子正电势场极化作用, 发生 HO-H 键的离解, 并生成金属离子的羟基配合物, 同时释出 H^+ 离子。可以认为: 水解程度与金属离子 M^{Z+} 的有效正电势场强度(以 Z^*/r 表征)、金属离子水合状况、M-OH 的共价键力均有关系。就本质而言, 上述第一项除了与金属离子电荷 Z 、半径 r 有关, 还与金属离子的外层电子结构有关; M^{Z+} 与 OH^- 的作用力除静电力外, 还有相当程度的共价作用, 共价程度可以 M、O 原子之间的电负性差值 $\Delta\chi_p$ 表征, O 的电负性值为 3.50, $\Delta\chi_p$ 实际取决于金属 M 的电负性值。金属离

子的水合状态本身亦与上述各项因素 (Z 、 r 、 x_p 及价电子排布) 及金属离子的允许配位数(以价层空价轨道数 N_e 表征) 有关。概括起来, 金属离子 M^{Z+} 水解常数的大小可以表示为 Z 、 r 、 x_p 、价电子排布及金属离子的最大空价轨道数 N_e 的复杂函数:

$$pK_1 = F(f, d, s, Z, r, x_p, N_e)$$

Z 、 r 等因子则作为神经网络的原始输入模式。

本文使用的 FLN 程序用 C 语言编写, 在 Pentium II/450 微机上运行。

3 结果与讨论

3.1 结果

pK_1 实验数据引自文献[8], 测定温度为 25 °C。对全体已知样本进行拟合时, 发现样本 Pd^{2+} 的输出值与文献值偏离较大(FLN 输出值约为 7, 而文献值为 1.6)。将其移走, 则网络训练的整体均方根误差明显减小, 输出值与文献值的符合程度显著提高。实际训练时, 在 Pd^{2+} 以外的 55 个已知 pK_1 值的样本中, 挑选了 Cd^{2+} 等 6 个样本为测试集(表 1 中样本加 # 者), 其它 49 个作为训练集。为防止过度训练, 采用以测试集监控训练集的训练过程, 即当测试集的均方根误差从最小点开始增大时, 停止迭代。该点对应的连接权重作为网络的最佳数学模型[14]。网络实际训练 3000 次, 具体计算结果见表 1。统计分析: 预测集均方根误差 0.26, 预测值(见表 1)与文献值的相关系数 0.998, 符合非常好。包括预测集在内, 总体均方根误差 0.58, 计算值与实验值的总相关系数 0.99, 如图 1 所示。在此基础上, 对 18 个未知样本和 Pd^{2+} 的 pK_1 值作了预测, 结果一并列于表 1 中。

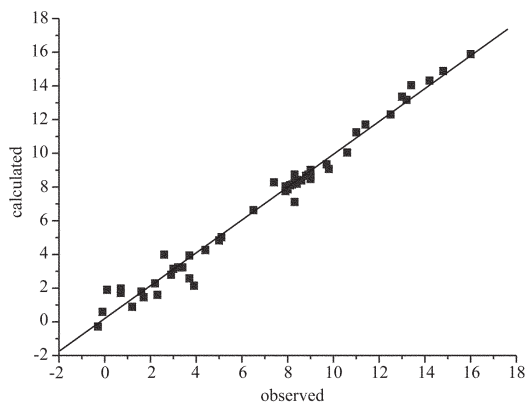


图 1 K_1 计算值与实验值的线性相关关系图

Fig.1 Lot of observed vs predicted

R: 0.99, SD: 0.58, N: 55

表 1 金属离子水解常数及其与 FLN 计算值的比较

Table 1 Comparisons of calculated and experimental Hydrolysis Constants pK_1 for 74 Metallic

No.	M^{z+}	pK_1		No.	M^{z+}	pK_1		No.	M^{z+}	pK_1	
		obs	cal			obs	cal			obs	cal
1	Ag(1)	11.0	11.3	26	Mn(2)	10.6	10.0	51	Dy(3)#	8.1	8.1
2	Al(3)	5.0	4.7	27	Na(1)	14.8	14.9	52	Fe(3)#	2.2	2.4
3	Ba(2)	13.4	14.1	28	Nd(3)	8.4	8.4	53	Mg(2)#	11.4	11.6
4	Be(2)	6.5	6.7	29	Np(4)	2.3	1.6	54	Ni(2)#	8.9	8.7
5	Bi(3)	1.6	1.8	30	Pa(4)	0.1	1.9	55	U(4)#	1.7	1.4
6	Ca(2)	12.5	12.3	31	Pb(2)	8.8	8.6	56	Au(1)	0	5.5
7	Ce(3)	9.0	8.4	32	Pr(3)	8.6	8.4	57	Au(3)	0	0.5
8	Ce(4)	0.7	1.8	33	Pu(3)	7.4	8.3	58	Cr(2)	0	9.4
9	Co(2)	9.8	9.0	34	Pu(4)	1.7	1.5	59	Cs(1)	0	16.5
10	Co(3)	0.7	2.1	35	Rh(3)	3.4	3.2	60	Cu(1)	0	11.4
11	Cr(3)	3.7	2.7	36	Sc(3)	5.1	5.0	61	Ir(2)	0	11.7
12	Cu(2)	8.0	7.9	37	Sm(3)	8.3	8.3	62	Mn(3)	0	2.6
13	Er(3)	8.0	8.0	38	Sn(2)	3.2	3.2	63	Pd(2)	(1.6)	7.4
14	Eu(3)	8.3	8.3	39	Sr(2)	13.0	13.4	64	Pm(3)	0	8.3
15	Fe(2)	8.3	8.7	40	Tb(3)	8.2	8.1	65	Pt(2)	0	11.3
16	Ga(3)	3.0	3.2	41	Th(4)	3.9	2.1	66	Pt(4)	0	-1.0
17	Gd(3)	8.4	8.2	42	Ti(3)	2.6	4.0	67	Ra(2)	0	14.0
18	Hf(4)	-0.1	0.7	43	Tl(1)	13.2	13.2	68	Rb(1)	0	16.5
19	Hg(2)	3.7	4.0	44	Tl(3)	1.2	0.8	69	Rh(2)	0	9.9
20	Ho(3)	8.0	8.0	45	V(3)	2.9	2.9	70	Sb(3)	0	-1.6
21	In(3)	4.4	4.2	46	Y(3)	8.3	7.0	71	Sn(4)	0	-0.1
22	K(1)	16.0	16.0	47	Yb(3)	7.9	8.0	72	Ti(2)	0	10.2
23	La(3)	9.0	8.6	48	Zn(2)	9.0	9.0	73	Tm(3)	0	7.9
24	Li(1)	14.2	14.3	49	Zr(4)	-0.3	-0.3	74	V(2)	0	9.8
25	Lu(3)	7.9	7.8	50	Cd(2)#	9.7	9.3				

Note: # represents prediction set.

3.2 问题和讨论

文献[6,7,8]基于 pK_1-Z^2/r (或 Z^2/r) 建立线性模型, 计算误差较大。文献[9]在 Z^2/r 的基础上进一步考虑了 M-O 的电负性和差比 $x_{\pm}$ 与键的共价性的关系, 所得结果较好, 但 Hg^{2+} 、 Tl^{3+} 、 Pd^{2+} 等离子的计算误差仍较大 (Sn^{2+} 未计算)。文献[4,10]将 $\log K_1$ (或 pK_1) 对 Z/R 作图, 将金属离子分为 3~4 组分建立线性关系, 也得到了较满意结果, 不过 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pd^{2+} 等几个离子的误差同样较大。

综上所述: 用线性模型计算金属离子 pK_1 时, Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Tl^{3+} 、 Pd^{2+} 等几个离子的计算误差通常较大, 一般认为是由于这些离子与 OH^- 之间有较强的共价键所致。我们注意到: 上述离子中除 Pd^{2+} 外均属 ds 及 p 区金属离子, 都具有满 d 壳层的 18 或 18+2

电子构型, 它们与 OH^- 之间的相互极化作用较强, 共价键较强。文献[4][10]显示, 根据 $\log K_1$ (或 pK_1) 与 Z/R 的关系, 可将金属离子分为若干组, 以组为单位, 相对水解程度最大的就是 Sn^{2+} (p 区)、 Hg^{2+} (ds 区)、 Pd^{2+} (d 区) 等几个离子, 其次是 p 和 ds 区的 Tl^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Tl^+ , 再依次是 d 区其它金属离子, 最后是 s 区金属离子。这说明金属离子的 pK_1 与有关结构参数之间的关系本质上是非线性、非连续的, 但有一定的规律性: 水解程度异常大的多出现在 p 区或 ds 区 (Pd^{2+} 在 d 区), 它们与 OH^- 之间相互极化作用以及生成的共价键可能特别强。而分组只不过是对这种非线性在处理上的近似。不同组之间并无明确的结构界限。因此, 不论用何种线性模型处理, 其局限性都是显而易见的, 尤其是用于预测时, 可能

出现较大的错误。

而人工神经网络具有很强的非线性处理能力和自学习能力,只要在学习空间有适量的正确的学习样本,就能够自动的揭示出其中的规律,进而作出预测。从本文结果看,FLN 对 Sn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Tl^{3+} 的 pK_1 的计算结果与实验值比较吻合。而对于未知样本的预测,需要提一下 Sb^{3+} 和 Au^+ 。 Sb^{3+} 的预测值为 -1.6,不难发现,该值在三价离子 pK_1 中特别小。而已知 Sn^{2+} 的 pK_1 在二价离子中也是特别小的(参见表 1 和图 2)。我们知道, Sb^{3+} 和 Sn^{2+} 具有相同的价电子构型: $4d^{10}5s^2$,也就是说,它们的部分结构参数是相同的,因此, Sb^{3+} 的预测结果体现 FLN 对训练集进行了正确的学习。事实上, Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 都极易水解是众所周知的。类似的,由于 Au^+ 和 Hg^{2+} 也具有相同的价电子构型: $5d^{10}6s^0$,FLN 预测 Au^+ 的 pK_1 值 5.5,这在一价离子中特别小,而这跟 Hg^{2+} 的 pK_1 在二价离子中特别小相对应。进一步观察可知,就价电子结构对 pK_1 的影响而言,同周期的影响比同族来的更显著。

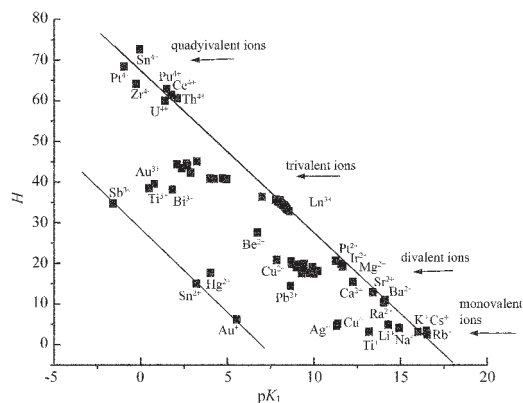


图 2 金属离子的 pK_1 - ΔH 关系图

Fig.2 Plot of pK_1 vs ΔH

我们未将 Pd^{2+} (pK_1 1.6) 作为学习样本放入训练集。该离子的“例外”似乎特别突出。换言之,这一测定值是否正确并能够类推到结构相似的例子呢?表 2 列出了周期表中与 Pd 邻近的几种金属离子的 pK_1 (括号中的是本文计算值)。显然,不论从同周期看(与 Cd^{2+} 比)还是从同族看(与 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 比), Pd^{2+} 都是不符合“规律”的。当我们将其放到未知样本集去预测时,给出值 7.4,与文献^[8]计算结果较为接近。对此,有待进一步研究和实验验证。

金属离子水解常数 pK_1 与水化能 ΔH 应有相关关系^[8]。不久前,我们用 FLN 研究了金属离子水化能

表 2 元素周期表中钯及其邻近金属离子的 pK_1 值

Table 2 pK_1 of the Palladium and It's Neighborhood Metal Ions in the Element Periodic Table

period	group				
	VIII B	I B	II B		
3	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				(11.4)	M^+
	8.3	9.8	8.9	8.0	M^{2+}
4	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
				11.0	M^+
			1.6 ?		M^{2+}
5	Os	Ir	Pt	Au	Hg
		(11.7)		(5.5)	M^+
				3.7	M^{2+}
				(0.5)	M^{3+}

并预测补足了部分数据^[17]。将这些金属离子 pK_1 的对 ΔH 作图得到图 2。

从图 2 可见,碱金属离子(一价)、碱土金属离子(二价)、镧系离子 Ln^{3+} (三价)及镧、镧系四价离子的 pK_1 与 ΔH 具有好的线性相关性,如图中的直线 A。这些离子都是较典型的硬酸型离子,分布在周期表中的 s 区(I A、II A 族)和 III B 族(f 内过渡系),离子的极化能力弱, M-OH 键的共价程度小。若以直线 A 为基准,其它金属离子 pK_1 值都不同程度上比预期要小(即偏离直线 A)。其中偏离最大的就是 Sn^{2+} 、 Hg^{3+} 以及 FLN 预测的 Sb^{3+} 、 Au^+ 等几个离子。通过这几个离子可以连一条直线 B,直线 B 与直线 A 大致平行。其它金属离子分布在这两条直线之间的过渡区域。按 pK_1 偏离直线 A 的相对大小程度,依次是 Sn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Au^+ (属 p、ds 区);p、ds 区的其它金属离子,如 Au^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ ;d 区过渡金属;s 区及内过渡系金属离子。上面的次序正是金属羧基合物共价键强度依次降低的次序。从图 2 也可看出, Pd^{2+} 的 pK_1 在 5~10 之间的可能性较大。抑或是一个很特殊的例子,其羧基水合物的结构型态不同于邻近其它金属离子。这值得深入地研究。

参 考 文 献

- [1] Sillén L. G., Martell A. E. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, (a) 2nd ed., Chem. Soc. (London), Spec. Publ.

- No.17, **1964**; (b) Suppl. No.1, *Chem. Soc. (London)*, Spec. Publ. No.25, **1971**.
- [2] Perrin D. D. *Pure Appl. Chem.*, **1969**,**20**,133.
- [3] Hunt J. P. *Metal Ions in Aqueous Solution*, Benjamin: New York, **1963**,p16.
- [4] Baes C. F. et al. *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Laters, Publication, **1976**,p73,p407.
- [5] Burgess J., Translaed by XIANG Jia-Zhong(向家忠) *Metal Ions in Solution*(溶液中的金属离子), Beijing: Atomic Energy Press, **1987**.
- [6] WEN Yuan-Kai(温元凯), SHAO Jun(邵俊) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1977**,**22**(6),267.
- [7] ZHOU Zhi-Hua(周志华) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1978**, (5),291.
- [8] GAN Chang-Han(甘昌汉) *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1978**,**23**(2),103.
- [9] CHEN Yu-De(陈与德), ZHANG Hui-Nong(章惠农) *Property Law of Inorganic Compound*(无机化合物性质的规律性), Shanghai: Fudan University Press, **1991**,p24.
- [10] ZHOU Tian-Ze(周天泽) *Huanjing Kexue(Environmental Sciences)*, **1980**,(5),31.
- [11] YANG Xing-Hua(杨兴华), YIN Chun-Sheng(印春生), PAN Zhong-Xiao(潘忠孝) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2001**,**22** (9), 1466.
- [12] YANG Xing-Hua(杨兴华), ZHANG Nan-Sheng(张南生), PAN Zhong-Xiao(潘忠孝) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**,**18**(6),627.
- [13] Pao Y. H. *Adaptive Pattern Recognition and Neural Networks*, Addison Wesley: Reading, MA, **1988**.
- [14] XU Lu(许禄) *Methods of Chemometrics*(化学计量学方法), Beijing: Science Press, **1995**,p258.
- [15] Pan Z. X., Wang Y. M., Xiong J. H. et al. *Microcomputer Applications*, **1997**,**16**(3),115.
- [16] YANG Xing-Hua(杨兴华), YIN Chun-Sheng(印春生), PAN Zhong-Xiao(潘忠孝) et al. *Fenxi Huaxue (Analytical Chemistry)*, **1999**,**27**(11),1268.
- [17] YANG Xing-Hua(杨兴华), YIN Chun-Sheng(印春生), PAN Zhong-Xiao(潘忠孝) et al. *Huaxue Tongbao,Wanglouban (Chemistry Online)*, **2000**,(4),0039.

Study on Hydrolysis Constants pK_1 of Metal Ions by using Artificial Neural Network

YANG Xing-Hua^{*1} YIN Chun-Sheng²

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua University, Huaihua 418008)

(²School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

A functional-link net (FLN) was applied to study the relationships between the structural parameters of metal ions and their Hytrosis Constants pK_1 . These structural parameters such as radius, electric charge, electronegativity (electricity shouldering) and valence electron structure parameter of the metal ion. The results are satisfactory, and better than that obtained by using linearly statistic methods. Through comparing hytrosis constants pK_1 with hydration-energy ΔH , the non-linear characteristic of pK_1 have deeply discussed. 19 unknown pK_1 of metal ion were predicted with the method.

Keyword: functional-link net metal ions hytrosis constants pK_1