

マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属-EDTA 錯体の配位数と配位座数

Coordination number and denticity of EDTA complexes of alkaline earth metal ions like Mg^{2+} and Ca^{2+}

野口大介

Daisuke NOGUCHI

長崎大学

Nagasaki University

[要約] 大学における分析化学実験では、配位数 6 のカルシウムイオン Ca^{2+} にエチレンジアミン四酢酸イオン (EDTA アニオン) が六座配位子としてキレートした錯体の化学構造が示されることが多い。しかし、そうした構造であることの根拠となる学術論文は引用されておらず、文献によっては異なる構造が示されている。そこで、本研究ではアルカリ土類金属イオンをキレート配位した EDTA 錯体の結晶構造を報告した研究論文を文献調査によって体系化した。その結果、12 種類の結晶構造のいずれもが配位数 6 の中心金属イオンに EDTA アニオンが六座配位子として配位した錯体ではなく、配位数が 6 より大きいものや、六配位座数未満の EDTA アニオン配位錯体が多いと判明した。また、溶存状態における Ca-EDTA 錯体であっても、必ずしも配位数 6 の Ca^{2+} に EDTA アニオンが六座配位子として配位しているとは限らないことを示す分光学的研究も見受けられた。従って、アルカリ土類金属-EDTA キレートの配位構造として誤解を招きかねない説明をすることは、なるべく避けるべきだろう。

[キーワード] エチレンジアミン四酢酸, キレート滴定, 結晶構造, 分析化学, ポリアミノカルボン酸

I. 問題の所在

大学基礎課程における化学実験等で、主に水の硬度を決定するための Mg^{2+} および Ca^{2+} の定量法としてキレート滴定法が広く実施されており、配位数 6 の Ca^{2+} にはエチレンジアミン四酢酸イオン (EDTA アニオン) が六座配位子として 1:1 で結合する (村上, 2015; 尾嶋, 1971)。一方、厚生労働省/消費者庁『食品添加物公定書』(2018) は、窒素原子 2 つとカルボキシレート基の酸素原子 2 つで配位数 4 の Ca^{2+} に配位した四座配位子としての EDTA アニオンによるカルシウム-EDTA 錯体を図示しており、両者は真っ向から食い違っている。こうした化学構造表記の違いに対し、正しいと思われる化学構造が報告された学術論文を文献として引用して示している分析化学のテキストは、ほとんど見当たらない。そこで本研究では、こうした分析化学実験で行われるキレート滴定にて取り扱われる Mg^{2+} と Ca^{2+} を含むアルカリ土類金属イオン-EDTA 錯体の結晶構造研究に焦点を当て、結晶状態における各アルカリ土類金属イオンの配位数および EDTA アニオンの配位座数を体系化する。合わせて、それらの錯体の溶存状態における分光学的研究にも触れ、将来にわたるキレート滴定における分析化学の資料としてまとめた。

II. ベリリウム-EDTA

Be^{2+} に EDTA アニオンが配位した錯体 (Be-EDTA) の結晶構造は存在するのだろうか。ベリリウムの配位化学に関する総説は、例えば Mederos et al. (2001) や Perera et al. (2017) が報告している。Perera et al. (2017) は、ニトリロ三プロピオン酸 (NTP) が Be^{2+} にキレートした $Na[Be(NTP)] \cdot 3H_2O$ の結晶構造 (China et al., 1995) について述べつつ、『EDTA はベリリウムとの結合力が弱いことが示されている』としているため、Be-EDTA の結晶構造は未報告であると考えられる。

なお、Perera et al. (2017) は引用していないが、Garvan (1964) はその総説で『ベリリウムが EDTA と錯形成しないことを報告している結論は、水酸化ベリリウムのアンモニアによる沈殿に基づくものであり、信頼性に欠ける。濃厚溶液で淡黄色を呈する水溶性固体錯体も単離されている (Brintzinger, Munkelt, 1948)』とした。

III. マグネシウム-EDTA

1973 年に Mg^{2+} の EDTA 錯体 (Mg-EDTA) の結晶構造は、Stezowski et al. (1973) および Julian et al. (1973) により、相次いで報告された。

$[Na_2Mg(EDTA-4H)] \cdot 6H_2O$ の結晶において、 Mg^{2+} は水分子 1 つと EDTA アニオン (六座配位子) により配位数 7 で、EDTA アニオンは Mg^{2+} と Na^+ を架橋している (図 1)。一方、 $[Mg(H_2O)_6] \cdot (EDTA-2H)$ の結晶において、

Mg²⁺は水分子 6 つと配位しており, EDTA アニオン (H₂Y²⁻) とは配位していない (図 2). なお, H₂Y²⁻中の 2 つの水素イオンはともに窒素原子上に存在する.

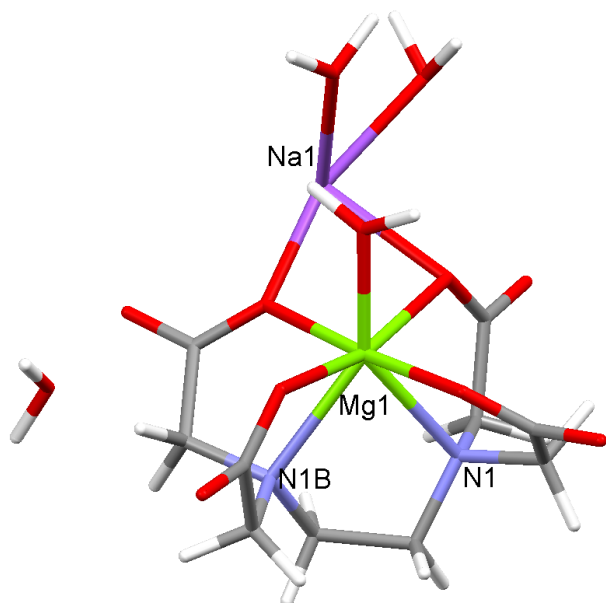


図 1 [Na₂Mg(EDTA-4H)]·6H₂O の結晶構造 (Stezowski et al., 1973) .

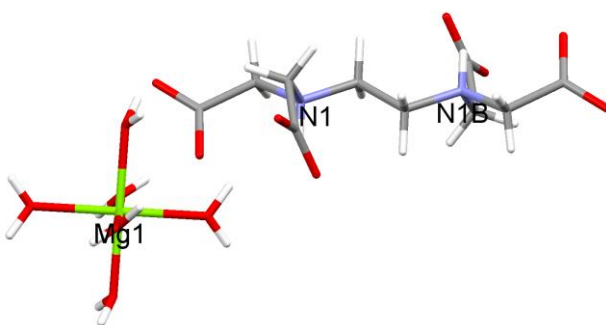


図 2 [Mg(H₂O)₆]·(EDTA-2H) の結晶構造 (Julian et al., 1973) .

翌 1974 年には図 3 に示す[Mg₂(EDTA-4H)]·9H₂O の結晶構造が Pozhidaev et al. (1974) により報告された. 2 つの Mg²⁺のうち, 一方の Mg²⁺は水分子 6 つと錯イオンを形成し, 他方の Mg²⁺は 1 つの水分子および六座配位子の EDTA アニオンと配位し, 配位数 7 である. なお, Pozhidaev et al. (1974) は, 1973 年 7-8 月にロシア語で報告された論文 (Pozhidaev et al., *Zh. Strukt. Khim.*, 14, 4, 746-747, 1973) の英訳版である.

のちに Passer et al. (1977) も同じ [Mg₂(EDTA-4H)]·9H₂O の結晶構造を報告した. Pozhidaev et al. (1974) では水素原子が位置付けられていなかったのに対し, 水素原子を位置付けつつ, 解析精度が向上した (図 4). 付言すると, [Co(H₂O)₆][Co(H₂O)(EDTA-H)]₂·2H₂O の

結晶構造が Solans et al. (1987) によって報告されている. その中では, 粉末 X 線回折から Mg 錯体もこれと同様の構造である, とされている. もしこれが正しいとすると, [Mg(H₂O)₆][Mg(H₂O)(EDTA-3H)]₂·2H₂O の結晶において, Mg²⁺は配位数 6 で, 2 つの窒素原子と, 3 つのカルボキシレート基および 1 つの水分子の計 4 つの酸素原子と配位しており (EDTA アニオンにはカルボキシ基が 1 つあり, 中心金属イオンには非配位である), EDTA アニオン (HY³⁻) は五座配位子である.

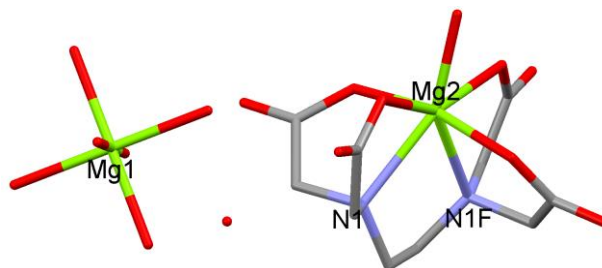


図 3 [Mg(H₂O)₆][Mg(H₂O)(EDTA-4H)]·2H₂O の結晶構造 (水素原子は示されていない) (Pozhidaev et al., 1974) .

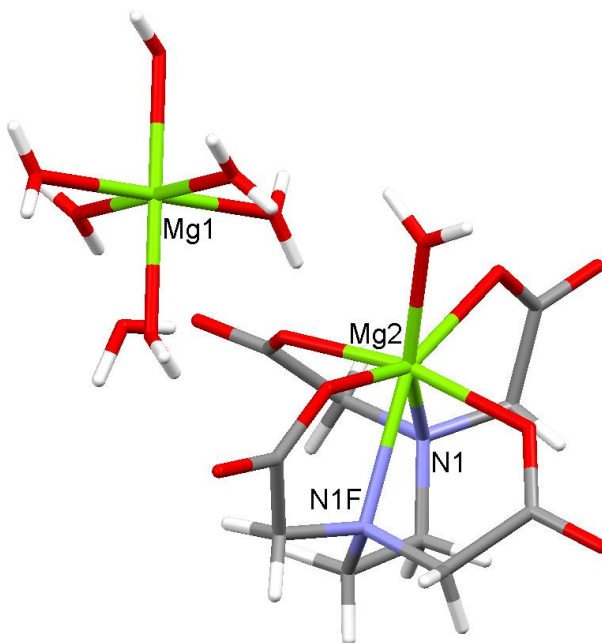


図 4 [Mg(H₂O)₆][Mg(H₂O)(EDTA-4H)]·2H₂O の結晶構造 (水素原子も表示されている) (Passer et al., 1977) .

IV. カルシウム-EDTA

Ca²⁺の EDTA 錯体 (Ca-EDTA) の結晶構造は, Barnett et al. (1979), Anriortua et al. (1992) および Zabel et al. (2006) によって, 断続的に報告された.

まず, Barnett et al. (1979) による [Ca₂(EDTA-4H)]·7H₂O の結晶構造 (図 5) から見ていこう. この結晶中には 2 種類の Ca²⁺がある. 一方の Ca²⁺(Ca1)の配位構造はほぼ

五方両錐形で、五角形平面には異なる EDTA アニオンに由来する 4 つのカルボキシレート基の酸素原子 5 つが、そして軸方向の 2 か所には水分子の酸素原子が配位し、配位数 7 である。他方の $\text{Ca}^{2+}(\text{Ca}2)$ は配位数 8 で、1 つの EDTA アニオンのカルボキシレート基の酸素原子 4 つと窒素原子 2 つに加え（この場合の EDTA アニオンは六座配位子である）、他の EDTA アニオンのカルボキシレート基の酸素原子 1 つと水分子の酸素原子 1 つが配位した反四角柱形をしている。この場合の EDTA アニオンは 6 つの Ca^{2+} を架橋している。結晶水の 7 つの水分子のうち 4 つは Ca^{2+} に配位しておらず、長時間静置すると失われる。結晶中の非配位性水分子の存在は、EDTA アニオンに配位した Ca^{2+} の配位数の上限（配位数 8）に達していることを示唆している。

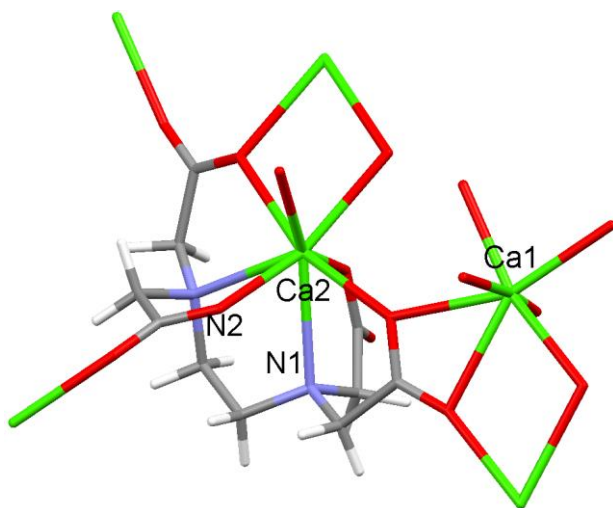


図 5 $[\text{Ca}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Barnett et al., 1979) .

引き続き Arriortua et al. (1992) によって報告された $[\text{SrCa}(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 6) を見ていこう。 $[\text{SrCa}(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶中で、 Ca^{2+} は EDTA アニオンの 2 つの窒素原子と 4 つのカルボキシレート基の酸素原子、別の EDTA アニオンの 1 つのカルボキシレート基の酸素原子および水分子の酸素原子によって、配位数 8 である。 Sr^{2+} も配位数 8 で、水分子の 3 つの酸素原子、および異なる EDTA アニオンの 5 つの酸素原子に結合している。この場合の EDTA アニオンは 2 つの Ca^{2+} と 4 つの Sr^{2+} を架橋しており、中心金属イオンに対しては六座配位子となっている。

3 つ目の Ca-EDTA である Zabel et al. (2006) による $[\text{Ca}(\text{EDTA-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 7) を示す。

$[\text{Ca}(\text{EDTA-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶中にて、EDTA アニオン (H_2Y^{2-}) の窒素原子 2 つには水素イオンが結合しており、その点では、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{EDTA-2H})$ の場合と同様である（この場合の EDTA アニオンは単座配位子である）。ただし、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{EDTA-2H})$ 中の Mg^{2+} は EDTA アニオンとは非配位で、水分子のみと配位結合しているが、 $[\text{Ca}(\text{EDTA-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Ca^{2+} は周りの 5 つの異なる EDTA アニオンのカルボキシレート基および 1 つの水分子の酸素原子と配位して、配位数 6 となっている点が違っている。

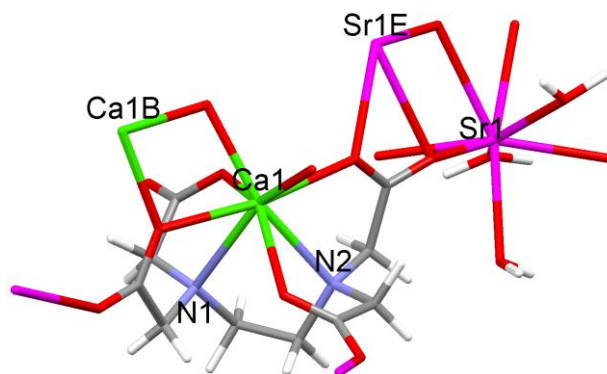


図 6 $[\text{SrCa}(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Arriortua et al., 1992) .

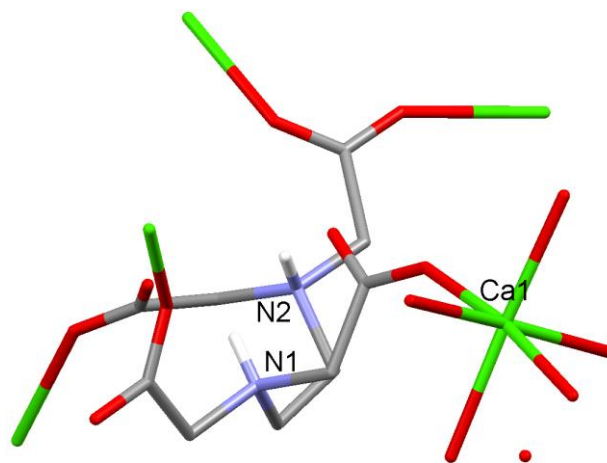


図 7 $[\text{Ca}(\text{EDTA-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Zabel et al., 2006) .

V. ストロンチウム-EDTA

Sr^{2+} 以外の金属イオンを含まない EDTA 錯体である $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})](\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造が, Polyakova et al. (2009) により報告された (図 8). これら 3 つの Sr-EDTA 結晶の顕著な特徴は、すべての結晶水分子が Sr^{2+} に結合していることである。

Polyakova et al. (2009) によると、結晶構造が明らかとなっている Sr^{2+} およびそれ以外の金属イオンを含む

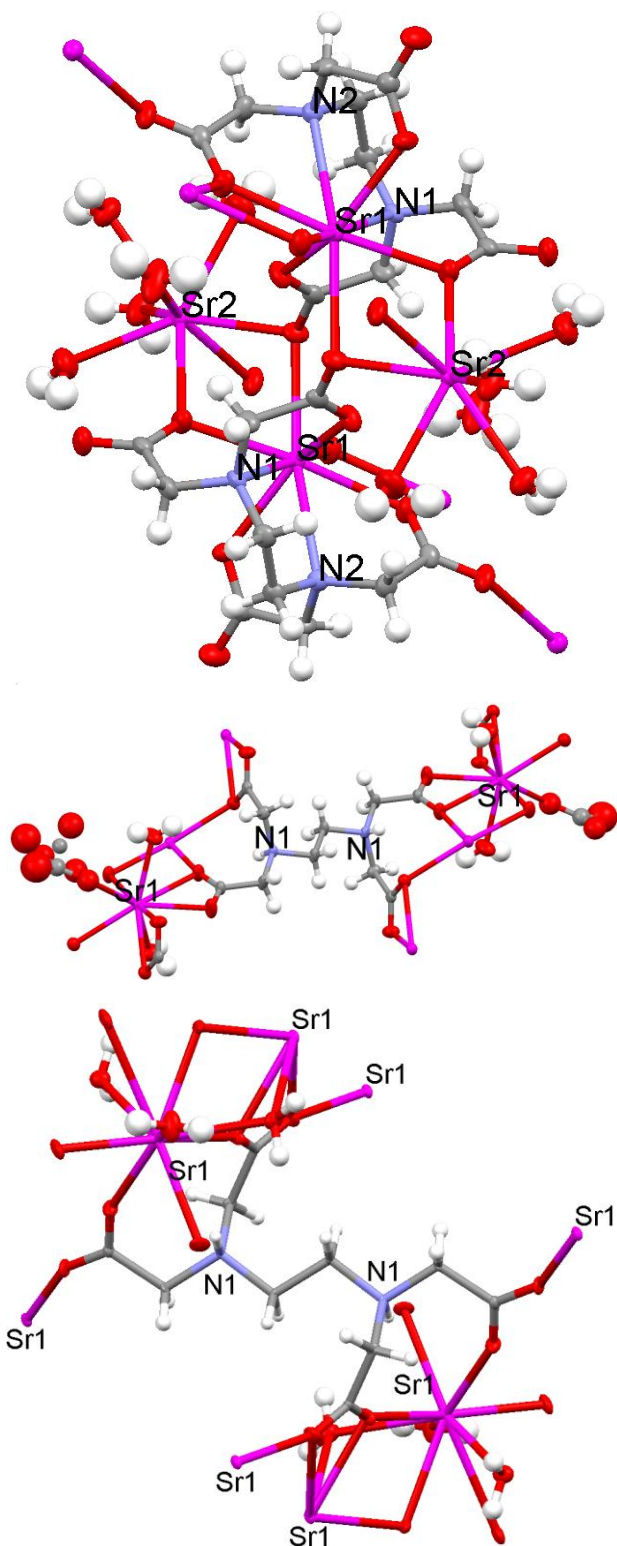


図8 (上段) $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (中段) $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})](\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (下段) $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (熱楕円体は 50%で Cl は省略した) (Polyakova et al., 2009) .

金属-EDTA 錯体のすべてにおいて、競合金属は Sr^{2+} を EDTA によるキレートの外圏に追い出している。

$[\text{Sr}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶において、一方の $\text{Sr}^{2+}(\text{Sr1})$ は、EDTA アニオンの窒素原子 2 つとカルボキシレート基、および隣接する 2 つの別の EDTA アニオンの 6 つの酸素原子による配位で、配位数 8 である。他方の $\text{Sr}^{2+}(\text{Sr2})$ も配位数 8 で、5 つの水分子および 3 つの EDTA アニオンの計 8 つの酸素原子が配位している。この場合の EDTA アニオンは六座配位子である。

$[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})](\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶において、 Sr^{2+} には 3 つの EDTA アニオン (H_2Y^{2-}) の酸素原子 6 つ、2 つの水分子の酸素原子 2 つおよび 1 つの炭酸水素イオンの酸素原子 1 つが配位した配位数 9 である。この場合の EDTA アニオンは二座配位子で、2 つの水素イオンが 2 つの窒素原子に結合しており、6 つの Sr^{2+} を架橋している。 $[\text{Sr}_2(\text{EDTA-2H})]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶においても、EDTA アニオン (H_2Y^{2-}) では 2 つの窒素原子に 2 つの水素イオンが結合しており、二座配位子である。 Sr^{2+} は配位数 9 であり、4 つの EDTA アニオンの酸素原子 6 つ、3 つの水分子の酸素原子が配位している。

VI. バリウム-EDTA

続いて、 Ba^{2+} の EDTA 錯体 (Ba-EDTA) の結晶構造を見ておこう。Chen et al. (2010) は、 $[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})]$ (図9上段)および $[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (図9下段)の結晶構造を報告している。 $[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は以前にも報告されており (Shao et al., 1979), 再決定となる。Chen et al. (2010) によると、 $[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})]$ はエチレンジアミン基の midpoint に対して左右対称であり、これまでのところ結晶水を含まないアルカリ金属-EDTA 錯体結晶としては唯一の例である。また、EDTA アニオンの配位様式は、窒素原子 2 つが異なる Ba^{2+} に配位した「非キレート」とされている。 Ba^{2+} には 6 つの EDTA アニオンが配位しており、4 つの EDTA アニオンは各カルボキシレート基の酸素原子 1 つずつで、5 つ目の EDTA アニオンはカルボキシレート基の 2 つの酸素原子で、さらにもう 1 つの EDTA アニオンは 2 つのカルボキシレート基の 2 つの酸素原子および 1 つの窒素原子で配位しており、配位数 9 である。なお EDTA アニオンはこの場合、三座配位子である。

$[\text{Ba}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の場合、異なる 2 種類の Ba^{2+} が存在している (図9下段)。一方の $\text{Ba}^{2+}(\text{Ba1})$ は 6 つの EDTA アニオンと 1 つの水分子によって配位数 8 である。他方の $\text{Ba}^{2+}(\text{Ba2})$ は 3 つの EDTA アニオンと 1 つの水分子によって配位され、配位数 9 である。そして

EDTA アニオンは、窒素原子 2 つとカルボキシレート基の酸素原子 4 つが Ba2 に対して六座配位子である。

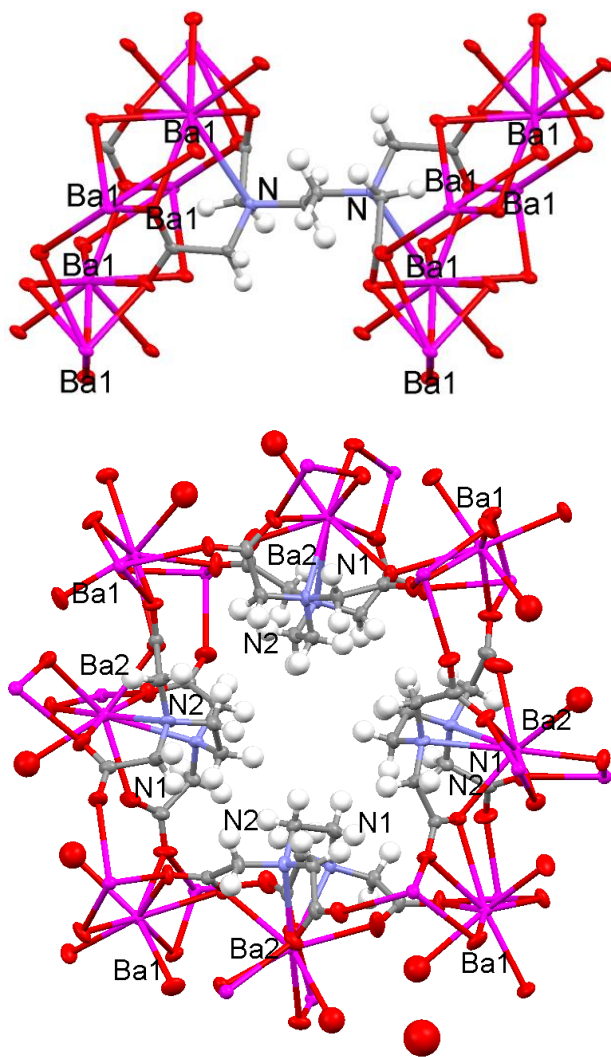


図 9. (上段) $[Ba_2(EDTA-4H)]$, (下段) $[Ba_2(EDTA-4H)] \cdot 2.5H_2O$ の結晶構造 (熱楕円体は 50%) (Chen et al., 2010) .

VII. おわりに

ここまでに取り上げてきたアルカリ土類金属-EDTA 錯体の結晶状態における化学式, 金属イオンの配位数, EDTA アニオンの中心金属イオンに対する配位座数および文献をまとめた (表 1). アルカリ土類金属イオンの半径が $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ となるにつれ, 配位数はおおよそ 6 から 9 へ次第に大きくなる傾向がみとれる. そして, 典型的に学ばれている配位数 6 で六座配位の単核錯体とは異なり, アルカリ土類金属-EDTA 錯体においては複数の金属イオンを架橋した多核錯体の存在がほとんどで, EDTA アニオンの窒素原子がプロトン化されているものもある. これらのことから,

配位数 6 かつ EDTA アニオンが六座配位子である単核錯体で存在するものは, 少なくとも結晶構造が明らかにされているものにはないことが確認された.

以下では, 水溶液中の構造について, Ca-EDTA 錯体に絞って簡潔に取り上げたい. Ca-EDTA 水溶液の 1H NMR スペクトル測定によると, EDTA の窒素原子 2 つと, カルボン酸基の酸素原子 4 つのうち少なくとも一部がキレート形成に関与しているものの, 金属キレート中の 4 つのカルボン酸基の結合の正確な性質は完全には明らかではなく, 六座配位子として Ca^{2+} と結合していることが明確に結論された訳ではない (Kula et al., 1963). なお ^{13}C NMR スペクトル測定によると, Ca-EDTA は遊離 EDTA とあまり変わらなかったという (Abdallaoui et al., 2001). そして Ca-EDTA 水溶液のラマン分光測定では, 赤外線 (IR) 分光測定結果も引用しつつ, 『これらのラマン線は金属-窒素原子または金属-酸素原子の振動から生じている可能性があるが, この断定は困難』とされた (Krishnan, Plane, 1968). 一方, Ca-EDTA 水溶液のエクス線吸収端近傍構造

表 1. アルカリ土類金属-EDTA 錯体の結晶中における配位数 (CN) および配位座数 (κ)

アルカリ土類金属-EDTA	配位数	配位座数
$[Na_2Mg(EDTA-4H)] \cdot 6H_2O$ (1)	7	6
$[Mg(H_2O)_6] \cdot (EDTA-2H)$ (2)	(6)	0
$[Mg_2(EDTA-4H)] \cdot 9H_2O$ (3)	7	6
$[Mg(H_2O)_6][Mg(H_2O)(EDTA-3H)]_2 \cdot 2H_2O$ (4)	6	5
$[Ca_2(EDTA-4H)] \cdot 7H_2O$ (5)	7 8	6
$[SrCa(EDTA-4H)] \cdot 5H_2O$ (6)	8	6
$[Ca(EDTA-2H)] \cdot 2H_2O$ (7)	6	1
$[Sr_2(EDTA-4H)] \cdot 5H_2O$ (8)	8	6
$[Sr_2(EDTA-2H)](HCO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (9)	9	2
$[Sr_2(EDTA-2H)]Cl_2 \cdot 5H_2O$ (10)	9	2
$[Ba_2(EDTA-4H)]$ (11)	9	3
$[Ba_2(EDTA-4H)] \cdot 2.5H_2O$ (12)	9	6

(1) (Stezowski et al., 1973) ; (2) (Julian et al., 1973) ; (3) (Pozhidaev et al., 1974; Passer et al., 1977) ; (4) (Solans et al., 1987) ; (5) (Barnett et al., 1979) ; (6) (Arriortua et al., 1992) ; (7) (Zabel et al., 2006) ; (8-10) (Polyakova et al., 2009) ; (11, 12) (Chen et al., 2010).

(XANES) スペクトルが測定された研究は確認できなかった。よって、水溶液中における Ca-EDTA キレート錯体の Ca^{2+} の配位数および配位座数は、現状では、分析化学で示されることの多い『配位数 6 で六座配位』であるとは必ずしも確定できていないことになる。

従って、上述したアルカリ土類金属-EDTA 錯体の結晶構造と溶存状態を踏まえたうえで、分析化学実験におけるキレート滴定の場面で行われる教示では、錯イオンの構造が特定のものとしてしか受け取られ得ない説明は、なるべく避けるべきではないだろうか。

謝辞 長崎大学教授 相楽隆正先生より本内容の一部へ重要な示唆をお寄せ頂いたことに感謝申し上げます。

文献

- Abdallaoui, H.E.A.E. et al. (2001): Complexes of EDTA in aqueous solutions. Structural aspects from a ^{13}C NMR relaxation study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 14, 2153-2156.
- Arriortua, M.I. et al. (1992): Synthesis and structure determination of $\text{SrCa}(\text{edta})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst. C*, 48, 5, 779-782.
- Barnett, B.L., Uchtman, V.A. (1979): Structural investigations of calcium-binding molecules. 4. Calcium binding to aminocarboxylates. Crystal structures of $\text{Ca}(\text{CaEDTA})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}(\text{CaNTA})$, *Inorg. Chem.*, 18, 10, 2674-2678.
- Brintzinger, H., Munkelt, S. (1948): Komplexverbindungen und Salze der Äthylendiamintetraessigsäure. III. Mitteilung, *Z. anorg. Chem.*, 256, 1-3, 65-74.
- Chen, S. et al. (2010): Preparation, crystal structures and thermal decomposition of $\text{Ba}_2(\text{EDTA})$ and $\text{Ba}_2(\text{EDTA})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, 9-10, 1710-1715.
- China, E. et al. (1995): Nitrilotripropionic acid (NTP) and other polyamino carboxylic acids as sequestering agents for beryllium(II). X-ray crystal structure of sodium (nitrilotripropionato)beryllate(II) trihydrate, $\text{Na}[\text{Be}(\text{NTP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 34, 6, 1579-1587.
- Garvan, F.L. (1964): Metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid and related substances, in F. Dwyer (Ed.), *Chelating Agents and Metal Chelates*, 283-333, Academic Press Inc.
- Julian, M.O. et al. (1973): Structure of hexaaquamagnesium dihydrogenethylenediaminetetraacetate, $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{EDTA}$. Stereochemistry of the uncomplexed $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ion, *Inorg. Chem.*, 12, 8, 1754-1757.
- 厚生労働省/消費者庁 (2018): 第9版食品添加物公定書, Retrieved from https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuten/kouteisho9e.html (参照日 2022.04.22).
- Krishnan, K., Plane, R.A. (1968): Raman spectra of ethylenediaminetetraacetic acid and its metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 12, 3195-3200.
- Kula, R.J. et al. (1963): Nuclear magnetic resonance studies of metal-ethylenediaminetetraacetic acid complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 19, 2930-2936.
- Mederos, A., et al. (2001): Review: New Advances in the coordination chemistry of the beryllium(II), *J. Coord. Chem.*, 53, 3, 191-222.
- 村上雅彦 (2015): キレート滴定法—各種金属イオンへの適応のための基礎・条件・応用—, 化学と教育, 63, 5, 246-251.
- 尾嶋平次郎 (1971): 錯体化学 (キレートを含む) 入門, 実務表面技術, 18, 6, 254-263.
- Polyakova, I.N. et al. (2009): Crystal and molecular structure of $\text{Sr}_2(\text{Edta})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{Edta})(\text{HCO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{Edta})\text{Cl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ strontium ethylenediaminetetraacetates, *Crystallogr. Rep.*, 54, 2, 236-241.
- Passer, E. et al. (1977): The crystal structure of $\text{Mg}_2\text{EDTA}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chim. Acta*, 24, 13-23.
- Perera, L.C. et al. (2017): Advances in beryllium coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 352, 264-290.
- Pozhidaev, A.I. et al. (1974): Crystal structure of magnesium ethylenediaminetetraacetate nonahydrate, *J. Struct. Chem.*, 14, 4, 696-697.
- Shao, M. et al. (1979): The crystal structure of di-barium salt of ethylene-diamine-tetra-acetic acid, *Sci. Sin.*, 22, 8, 912-924.
- Solans, X. et al. (1987): Structures of ethylenediaminetetraacetato(3-) metal complexes. I. Complexes with Co, Mg and Cd metals, *Acta Cryst. C*, 43, 4, 648-651.
- Stezowski, J.J. et al. (1973): Structure of the ethylenediaminetetraacetatoaquomagnesate(II) ion in a crystalline sodium salt. Comparative stereochemistry of the seven-coordinate chelates of magnesium(II), manganese-(II), and iron(III), *Inorg. Chem.*, 12, 8, 1749-1754.
- Zabel, M.A. (2006): Crystal structure of calcium dihydroxyethylenediaminetetraacetate(2-) dihydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{Edta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Struct. Chem.*, 47, 3, 581-584.