

ETUDE THERMIQUE DE LA N-METHYLMORPHOLINE N-OXYDE ET DE SA COMPLEXATION AVEC L'EAU

P. NAVARD et J. M. HAUDIN

*Centre de Mise en Forme des Matériaux, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 837,
École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 06560 Valbonne, France*

(Reçu le 12 mars, 1981)

N-methylmorpholine N-oxide (MMNO) has a melting temperature of 184.2°, an enthalpy of fusion of 160.5 J/g and a heat of decomposition of 1340 J/g. Its hydration has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and by gravimetry.

In air and at room temperature, the total amount of water diffusing into MMNO corresponds to four molecules of H₂O per molecule of MMNO.

Several MMNO–H₂O crystalline complexes have been studied by DSC: an MMNO–2.5 H₂O complex ($T_f = 40.5^\circ$, $\Delta H_f = 143.4$ J/g), an MMNO–1 H₂O complex ($T_f = 75.6^\circ$, $\Delta H_f = 160.5$ J/g) and a complex with an unknown amount of water ($T_f = 102^\circ$, $\Delta H_f = 95$ J/g).

La nécessité de trouver une solution de remplacement aux procédés actuels de mise en forme de la cellulose (films, fibres) a conduit de nombreux laboratoires à rechercher de nouveaux solvants de ce polymère [1–6]. Parmi ceux-ci, la N-méthylmorpholine N-oxyde (MMNO) s'avère être l'un des plus intéressants, tant d'un point de vue scientifique [7–9] que d'un point de vue industriel [10]. Pourtant, à notre connaissance, aucune étude physico-chimique de ce corps n'a été publiée.

La MMNO peut se complexer avec différents corps (eau, peroxyde d'hydrogène, méthanol . . .) qui abaissent sa température de fusion. Or ceci est nécessaire pour que la cellulose puisse se dissoudre sans dégradation.

Dans la présente note, nous exposons les résultats d'une étude thermique et gravimétrique concernant la MMNO, son hydratation à l'air et les différents complexes cristallins MMNO–H₂O.

Partie expérimentale

Préparation des produits

La N-méthylmorpholine N-oxyde (MMNO), de formule chimique C₅H₁₁O₂N, est fournie monohydratée par Eastman Kodak. Elle peut être préparée par oxydation de la N-méthylmorpholine par du peroxyde d'hydrogène [5, 11]. La N-méthylmorpholine elle-même est préparée par chauffage à 150–160° de la méthyl-diéthanolamine en milieu sulfurique [12].

La purification de la MMNO monohydratée est effectuée par dissolution dans l'acétone pure à l'ébullition (400 ml d'acétone pour 80 g de MMNO) et filtration.

La MMNO est ensuite recristallisée dans l'acétone à température ambiante. Toutes ces opérations sont effectuées dans une atmosphère d'azote sec. Le produit obtenu est un solide blanc en paillettes, monohydraté.

La MMNO anhydre est obtenue par évaporation de l'eau sous vide, la température étant progressivement augmentée jusqu'à 90°.

Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance

Les produits ont été analysés avec un calorimètre différentiel Perkin-Elmer DSC-2. Deux étalons organiques, le *p*-nitrotoluène ($T_f = 51.5^\circ$) et l'acide benzoïque ($T_f = 122.3^\circ$), fournis par Carlo Erba, ont été utilisés avec l'indium pour étalonner le DSC-2 en température, afin que les étalons et les corps à étudier aient des conductivités thermiques et des capacités calorifiques les plus proches possibles [13].

Les masses d'échantillon utilisées ont été comprises entre 1 et 10 mg. La vitesse de montée en température était de 10°/mn.

Pour déterminer les températures de fusion, nous avons tracé à partir des sommets des pics de fusion une droite de pente \dot{T}_p/R_0 , \dot{T}_p étant la vitesse de montée en température et R_0 la résistance thermique de l'indium. La température de fusion est lue à l'intersection de cette droite et de la ligne de base. En toute rigueur, il faudrait utiliser la résistance thermique R'_0 de l'échantillon étudié, mais, ne disposant d'aucune méthode directe permettant de la mesurer, nous avons choisi en première approximation de la prendre égale à celle de l'indium.

Microscopie optique

Les observations ont été effectuées, entre polariseur et analyseur croisés, avec un microscope en transmission Reichert Zetopan pol équipé d'une platine cahuffante Mettler FP et d'un boîtier Pentax ME pour la prise de photographies.

Gravimétrie

Toutes les pesées ont été effectuées sur une balance Sartorius, précise au microgramme.

Détermination de l'intervalle de confiance des mesures

Le caractère aléatoire des mesures effectuées par analyse calorimétrique a été vérifié par un test des signes [14], et un test du χ^2 a montré qu'il n'y avait pas d'incompatibilité entre la loi de probabilité suivie par la variable aléatoire dont les valeurs particulières sont les mesures effectuées et la loi normale. Ceci permet donc de définir un intervalle de confiance à 95% de la moyenne \bar{x} des séries de mesures x_i :

$$\bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{n}} t_{0.975}$$

$$\text{avec } s, \text{ écart-type estimé: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

n : nombre de mesures de la série

$t_{0,975}$: valeur de la variable de Student pour $n-1$ degrés de liberté au niveau de probabilité 95 %.

Résultats et discussion

MMNO anhydre

La MMNO anhydre est un solide blanc pulvérulent à la température ambiante. Observée au microscope optique, entre polariseur et analyseur croisés, elle a l'aspect de longues paillettes cristallines (figure 1).

Sa température de fusion est de 184.2° et son enthalpie de fusion est de 160.5 J/g. L'allure du pic de fusion est donné par la figure 2.

Au-delà de 204° , on enregistre une réaction exothermique (figure 3), dont la chaleur est de 1340 J/g (ou 37.4 kcal/mol). Cette réaction est très certainement la décomposition de la MMNO en N-méthylmorpholine, étant donné la faible énergie

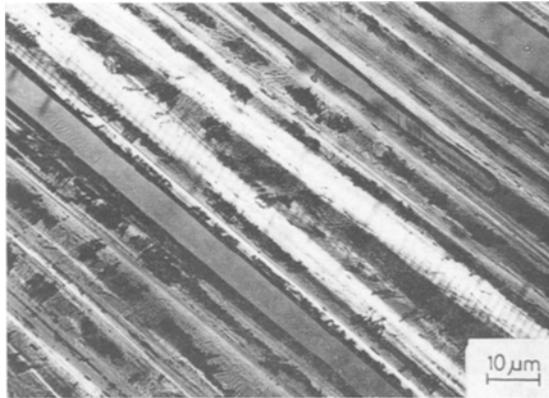


Fig. 1. Observation par microscopie optique de la MMNO anhydre

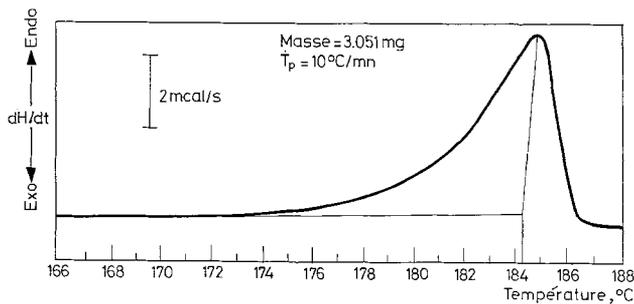


Fig. 2. Enregistrement par analyse calorimétrique différentielle de la fusion de la MMNO anhydre

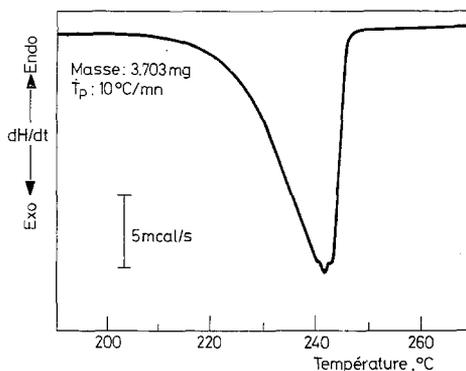


Fig. 3. Enregistrement par analyse calorimétrique différentielle de la décomposition de la MMNO anhydre.

de réaction (dans une molécule polyatomique, l'énergie de liaison N-O est de -53 kcal/mol).

Contrairement aux cas suivants, les valeurs données ne sont pas suivies d'une indication de l'intervalle de confiance. Ceci est dû au fait que nous avons choisi les trois échantillons ayant les températures de fusion les plus élevées, ce qui correspond aux pics de fusion les plus fins. Nous avons en effet considéré que seuls ces trois échantillons étaient effectivement formés de MMNO non hydratée, les autres échantillons étant plus ou moins hydratés, ce qui abaisse la température de fusion et élargit le pic enregistré.

Hydratation

Laissée à l'air, à la température ambiante, la MMNO s'hydrate de façon réversible et se transforme au bout de quelques dizaines de minutes en un liquide transparent. La figure 4 donne l'évolution de la quantité d'eau absorbée en fonction du temps, la MMNO étant placée sur le plateau d'une balance, à l'air. Au bout d'environ 10 heures, la quantité d'eau absorbée n'augmente plus. Elle est comprise, selon les expériences, entre 55% et 60% de la masse initiale de MMNO. Or, quatre molécules d'eau absorbées pour une molécule de MMNO correspondent à une augmentation de 62% de la masse initiale. Si l'on considère que quelques pour-cent d'eau sont absorbés lors de la mise en régime permanent de la balance et lors des manipulations à l'air, l'équilibre est atteint lorsque quatre molécules d'eau sont absorbées par une molécule de MMNO.

La loi classique de Fick, qui régit la diffusion d'un élément dans un milieu, peut être appliquée au cas de l'hydratation de la MMNO. En effet, si l'on trace le logarithme de la masse d'eau absorbée en fonction du logarithme du temps (figure 5), on obtient au-delà d'un certain temps t_0 une droite de pente 0.4. Or, si l'on applique la loi de Fick à notre cas (milieu semi-infini, concentration en surface C_1 constante, concentration initiale du milieu en substance diffusante nulle), la quantité de ma-

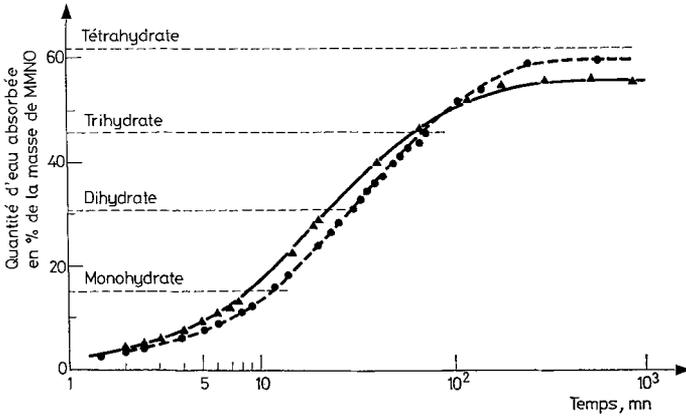


Fig. 4. Hydratation de la MMNO. Les résultats de deux manipulations distinctes ont été reportés

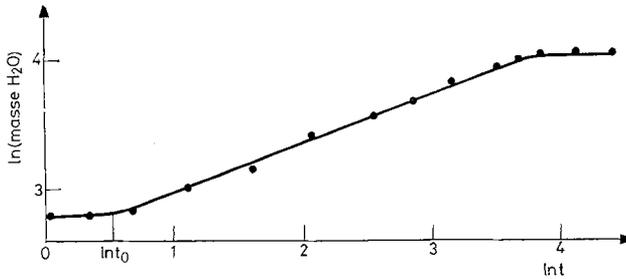


Fig. 5. Application de la loi de Fick à l'hydratation de la MMNO: courbe logarithme de la masse d'eau absorbée en fonction du logarithme du temps

tière qui a pénétré au temps t dans le milieu a pour expression, par unité de surface:

$$M(t) = 2C_1 \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^m$$

avec D coefficient de diffusion et $m = 0.5$.

La différence constatée entre l'exposant m théorique 0.5 et la pente mesurée 0.4 est due au fait que l'hypothèse du milieu semi-infini n'est pas vérifiée. Ceci conduit, par rapport à la théorie, à une diminution de la quantité de matière absorbée et donc à une diminution de la pente. Le temps t_0 de la figure 5 correspond au temps nécessaire pour avoir en surface la concentration C_1 . L'hydratation de la MMNO est donc un phénomène de diffusion de l'eau, régi par loi de Fick.

L'analyse calorimétrique différentielle permet de rechercher la présence de complexes cristallins MMNO-eau. Dans ce but, nous avons laissé s'hydrater la MMNO à l'air, et nous avons analysé périodiquement le produit obtenu. La

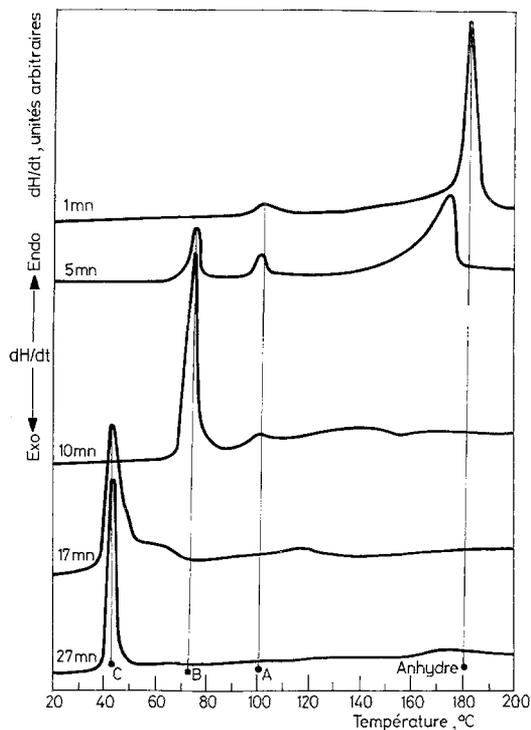


Fig. 6. Hydratation de la MMNO: enregistrement des pics de fusion obtenus par analyse calorimétrique différentielle en fonction du temps de maintien à l'air

figure 6 montre le passage progressif de la MMNO anhydre à des complexes MMNO-eau fondant à des températures de plus en plus basses. Les trois complexes observés sont repérés sur la figure 6 par les lettres *A*, *B* et *C*.

La mesure de la quantité d'eau nécessaire pour hydrater la MMNO et obtenir le complexe *B* montre que celui-ci est monohydraté (une molécule d'eau par molécule de MMNO). C'est le complexe le plus facile à isoler, celui qui est obtenu par cristallisation dans l'acétone. La mesure de la quantité d'eau absorbée par le complexe *C* est plus difficile à effectuer. En effet, alors qu'il est possible de contrôler que le complexe *B* monohydraté est pur (pas de pic des complexes *A* et *C*), rien ne prouve que le complexe *C* n'est pas mélangé avec des hydrates supérieurs. Par déshydratation, la quantité d'eau absorbée a été trouvée comprise entre 2.3 et 2.5 molécules d'eau par molécule de MMNO. Selon d'autres auteurs [15], le complexe *C* contient 2.5 molécules d'eau par molécule de MMNO, ce qui est cohérent avec nos résultats.

Il ne nous a pas été possible d'isoler le complexe *A*, ni par hydratation, ni par déshydratation. Néanmoins l'évolution du pic de ce complexe montre que ce n'est pas un produit formé par une quelconque dégradation, mais que c'est bien

un complexe MMNO-H₂O. Ceci est confirmé par la disparition de ce pic quand la quantité d'eau absorbée augmente. On peut simplement supposer que la quantité d'eau complexée est inférieure à une molécule d'eau par molécule de MMNO.

Complexe A

La température de fusion du complexe *A* est de $102 \pm 0.9^\circ$ (intervalle de confiance à 95%). Ne pouvant isoler ce complexe, nous avons déterminé son enthalpie de fusion, 95 J/g, en connaissant au préalable les enthalpies de fusion de la MMNO anhydre et du complexe monohydraté. Du fait de la procédure adoptée les résultats obtenus sont très dispersés (dispersion de l'ordre de ± 25 J/g).

Complexe monohydraté (Complex B)

La MMNO monohydratée peut être préparée soit par hydratation de la MMNO anhydre, soit par recristallisation de la MMNO hydratée dans l'acétone. Dans les deux cas, le produit a optiquement le même aspect et on n'observe pas de différence par analyse calorimétrique (même forme de la courbe de fusion, mêmes température et enthalpie de fusion). Ce complexe peut présenter deux morphologies cristallines différentes: hydraté à partir de la MMNO anhydre ou recristallisé à partir d'acétone, il se présente sous la forme d'un solide blanc, en paillettes. Lorsqu'il est fondu et recristallisé, la texture devient sphérolitique (figure 7). Les sphérolites ont un signe négatif (lorsqu'il est possible de le déterminer) et ne sont pas annelés. Cette texture est classique pour les polymères, et pour certains composés organiques ou minéraux, notamment dans le cas où la cristallisation intervient dans une phase fondue très visqueuse. Tout comme pour les polymères, la cristallisation s'effectue par la croissance radiale de cristallites, le signe du sphérolite donnant une indication sur la répartition des axes optiques des cristaux. Ainsi, le signe négatif indique que l'axe optique de plus grand indice de réfraction est perpendiculaire au rayon du sphérolite.

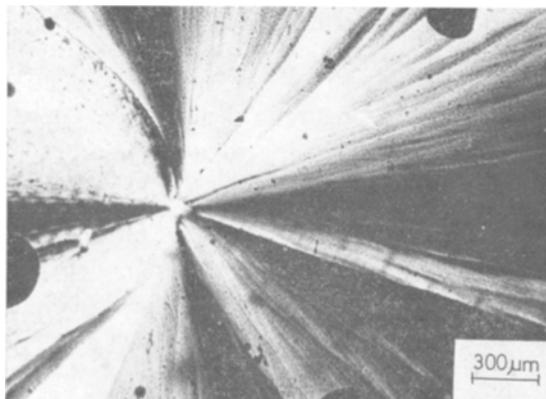


Fig. 7. Observation par microscopie optique d'un sphérolite de MMNO monohydraté

La différence entre les deux textures est également très marquée lors d'une analyse calorimétrique différentielle (figure 8). Le pic de fusion correspondant à la forme en paillettes est fin, alors que celui correspondant à la forme sphérolitique est beaucoup plus étalé. L'existence de ces deux morphologies cristallines de la MMNO monohydratée permet donc de mettre en évidence l'influence de la texture

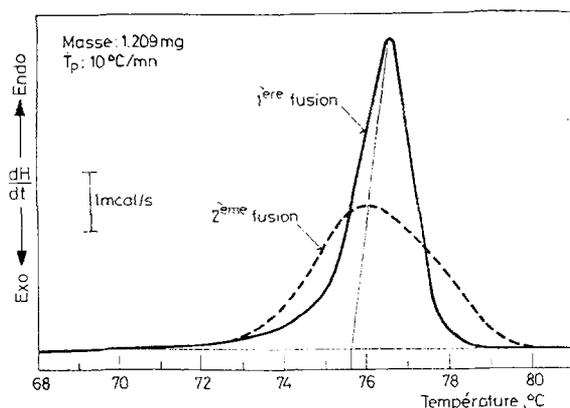


Fig. 8. Enregistrement par analyse calorimétrique différentielle de la fusion de la MMNO monohydratée

cristalline sur la forme du pic de fusion enregistré par DSC. On peut relier ceci au cas de la fusion des composés macromoléculaires, où la grande largeur des pics de fusion observés est attribuée d'une part à la polydispersité des masses moléculaires, et d'autre part à une variation de l'épaisseur des lamelles cristallines. La température de fusion d'une lamelle cristalline est en effet une fonction linéaire de l'inverse de sa plus petite dimension. La notion de polydispersité n'ayant pas de sens dans le cas de la MMNO monohydratée, l'élargissement du pic de fusion peut donc être dû à une variation de l'épaisseur des lamelles cristallines.

Nous avons d'autre part vérifié, en mesurant les enthalpies de fusion de la MMNO monohydratée avec les deux textures, et en faisant l'hypothèse que la MMNO en paillettes était entièrement cristalline, que les sphérolites étaient entièrement cristallins. Pour cela, nous avons calculé pour chaque texture la moyenne d'un échantillon de sept valeurs d'enthalpies de fusion. Les moyennes diffèrent de moins de 0.5%, nous pouvons conclure sans test statistique qu'elles sont égales. L'enthalpie de fusion obtenue est 160.5 ± 2.5 J/g (intervalle de confiance à 95%) De même, les températures de fusion des deux textures ne diffèrent que de 0.1° et peuvent donc être considérées comme identiques, avec l'hypothèse que les résistances thermiques R_0 [16] entre l'échantillon et le four sont identiques, dans les deux cas, à celle de l'indium. La température de fusion de la MMNO monohydratée est alors de $75.6 \pm 0.4^\circ$ (intervalle de confiance à 95%).

La MMNO monohydratée cristallise avec une surfusion importante de l'ordre de 50°. Nous avons étudié le pic de cristallisation isotherme à 20.3° afin de faire correspondre observations microscopiques et calorimétriques. En effet, la théorie d'Avrami et Evans [17, 18] permet dans le cas d'une cristallisation isotherme de connaître les modes de germination et de croissance du cristal. Sur l'enregistrement obtenu par analyse calorimétrique isotherme la quantité de chaleur dégagée jusqu'au temps t est proportionnelle à la fraction cristallisée $X(t)$. Il est ainsi possible de calculer la cinétique globale de cristallisation c'est-à-dire l'évolution de la fraction cristallisée en fonction du temps. La théorie d'Avrami et Evans donne pour $X(t)$ une expression de la forme:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

k et n permettent de décrire toute cristallisation isotherme, mais seul le coefficient d'Avrami n ne dépend que des modes de germination et de croissance.

La courbe donnant l'évolution de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ en fonction de $\ln t$ est tracée sur la figure 9. La première partie de la courbe, pour laquelle la fraction cristallisée est inférieure à 25%, donne des coefficients d'Avrami élevés, difficiles à interpréter. La courbe change de forme vers 20% de fraction cristallisée, et au-delà de 25% est une droite de pente 3.5. Or un tel coefficient d'Avrami correspond à une croissance radiale. Ceci est donc en parfait accord avec les observations microscopiques et montre que la théorie d'Avrami et Evans peut s'appliquer dans notre cas.

On peut noter que les polymères ayant une texture cristalline sphérolitique ont un coefficient d'Avrami compris entre 3 et 4.

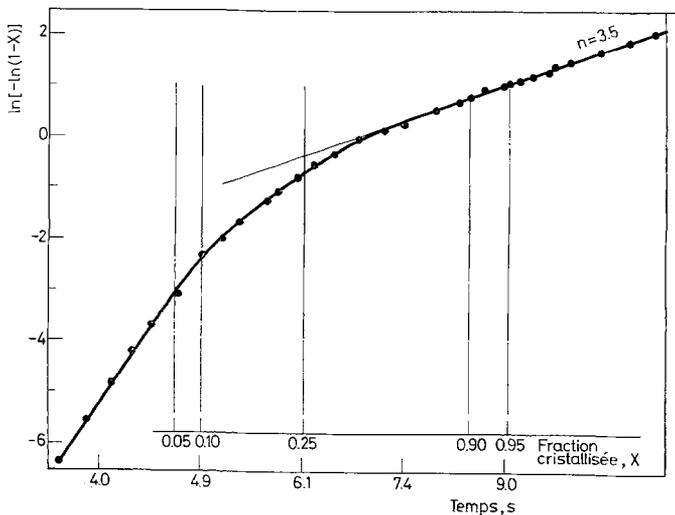


Fig. 9. Application de la loi d'Avrami à la cristallisation isotherme de la MMNO monohydratée

Complexe C (2.5 molécules d'eau par molécule de MMNO)

Ce complexe est obtenu par hydratation de la MMNO anhydre. Il se présente sous forme de paillettes blanches. Après une première fusion il faut une grande surfusion (supérieure à 60°) pour qu'il recristallise avec une texture sphérolitique grossière. Sa température de fusion est de $40.5 \pm 1.5^\circ$ (intervalle de confiance à 95%) et son enthalpie de fusion de 143.4 ± 4.6 J/g (intervalle de confiance à 95%).

Conclusions

Cette étude par analyse calorimétrique de l'hydratation de la N-méthylmorpholine N-oxyle a montré l'existence de trois complexes cristallins MMNO-H₂O et a permis de déterminer leurs température et enthalpie de fusion (Tableau 1).

Tableau 1

Température et enthalpie de fusion de la MMNO anhydre et des complexes cristallins MMNO-H₂O

	$T_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f,$ J/g de complexe
MMNO anhydre	184.2	160.5
MMNO- x H ₂ O $0 < x < 1$	102	95
MMNO-1 H ₂ O	75.6	160.5
MMNO-2.5 H ₂ O	40.5	143.4

L'existence de complexes cristallins de degré d'hydratation supérieur à 2.5 molécules d'eau par molécule de MMNO n'a pu être mise en évidence. En effet, si la température de fusion de ces complexes est inférieure à 0°C, leur préparation à partir de MMNO et d'eau ne permet de les obtenir qu'à l'état fondu. Or la surfusion nécessaire à la cristallisation des complexes MMNO-H₂O est importante et augmente avec le nombre de molécules d'eau complexées. Cette surfusion semble donc être un obstacle majeur à la préparation sous forme cristalline des complexes d'ordre supérieur à 2.5. De toute façon, au stade actuel de l'étude, rien ne permet de prouver qu'un degré d'hydratation supérieur conduit à la formation d'un nouveau complexe hydraté, par exemple un tétrahydrate.

Dans l'optique de l'utilisation de ce corps comme solvant de la cellulose, il est important de trouver un composé X formant avec la MMNO un complexe de température de fusion moins élevée. En effet, plus la température de fusion du complexe MMNO- X sera basse, moins la cellulose se dégradera lors de la dissolution. La complexation d'une molécule d'eau diminue la température de fusion de 108.6°.

L'étude de nouveaux corps (H_2O_2 , méthanol . . .) permettra peut-être de trouver un complexe ayant une température de fusion plus basse que celle du complexe $\text{MMNO}-\text{H}_2\text{O}$, tout en restant un solvant de la cellulose.

*

Nous tenons à remercier Monsieur H. Chanzy, Maître de Recherche au Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (Grenoble), et son équipe de leur aide et de leurs conseils pour la préparation des produits.

Bibliographie

1. B. PHILIPP, H. SCHLEICHER et W. WAGENKNECHT, *Cellulose Chem. Technol.*, 12 (1978) 529.
2. M. H. LITT, N. G. KUMAR, T. M. SHIMKO et D. HUGHES, *Abstracts Papers, Centennial A. C. S. Meeting, New York, 1976.*
3. D. C. JOHNSON, M. D. NICHOLSON et F. C. HAIGH, *Appl. Polymer Symp.*, 28 (1976) 931.
4. C. GRAENACHER et R. SALLMAN, *US Pat.* 2 179 181, 1939.
5. D. L. JOHNSON, *Br. Pat.* 1 144 048, 1969.
6. K. OKAJIMA, *Chem. Scripta*, 13 (1978) 102.
7. H. CHANZY, M. DUBÉ et R. H. MARCHESSAULT, *J. Polym. Sci., Polymer Lett. Ed.*, 17 (1979) 219.
8. H. CHANZY, A. PEGUY, S. CHAUNIS et P. MONZIE, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 18 (1980) 1137.
9. P. NAVARD et J. M. HAUDIN, *Br. Polym. J.* 12 (1980) 174.
10. C. C. MC CORSLEY et J. K. VARGA, *Belg. Pat.* 819 735, et 868 736, 1978.
11. J. P. FERRIS, R. D. GERWE et G. R. GAPSKI, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3493.
12. L. KNORR, *Liebigs Annalen Chemie*, 301 (1898) 1.
13. E. PELLA et N. NEBULONI, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 229.
14. COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, *Statistique Appliquée à l'Exploitation des Mesures*, Masson, Paris 1978, p. 39.
15. E. MAIA et S. PEREZ, à paraître dans *Acta Cryst.*
16. A. P. GRAY, *Proc. Amer. Chem. Soc. Symp.*, *Analytical Calorimetry*, Plenum Press, New York 1968, p. 209.
17. M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103; *ibid.*, 8 (1940) 212; *ibid.*, 9 (1941) 177.
18. U. R. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 365.

RÉSUMÉ — La N-méthylmorpholine N-oxyde (MMNO) a une température de fusion de 184.2° , une enthalpie de fusion de 160.5 J/g et une chaleur de décomposition de 1340 J/g . Son hydratation a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle et par gravimétrie. A l'air et à la température ambiante, la quantité totale d'eau qui a diffusé dans la MMNO correspond à quatre molécules d'eau par molécule de MMNO. Plusieurs complexes $\text{MMNO}-\text{H}_2\text{O}$ cristallins ont été mis en évidence par analyse calorimétrique différentielle: un complexe $\text{MMNO} - 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ ($T_f = 40.5^\circ$, $\Delta H_f = 143.4 \text{ J/g}$), un complexe $\text{MMNO} - 1 \text{ H}_2\text{O}$ ($T_f = 75.6^\circ$, $\Delta H_f = 160.5 \text{ J/g}$) et un complexe dont la quantité d'eau n'a pas été déterminée ($T_f = 102^\circ$, $\Delta H_f = 95 \text{ J/g}$).

ZUSAMMENFASSUNG — Das N-Methylmorpholin N-Oxid (MMNO) hat eine Schmelztemperatur von 184.2° , eine Schmelzenthalpie von 160.5 J/g und eine Zersetzungswärme von 1340 J/g . Seine Hydratisierung wurde durch differentialkalorimetrische Analyse und durch Thermo- gravimetrie untersucht.

In Luft und bei Raumtemperatur entspricht die gesamte, in das MMNO diffundierte Wassermenge 4 Wassermoleküle pro Molekül MMNO.

Durch die differentialkalorimetrische Analyse wurden verschiedene kristalline MMNO-H₂O-Komplexe nachgewiesen: ein Komplex MMNO · 2.5 H₂O ($T_f = 40.5^\circ$, $\Delta H_f = 143.4$ J/g), ein Komplex MMNO · 1 H₂O ($T_f = 75.6^\circ$, $\Delta H_f = 160.5$ J/g) und ein Komplex, dessen Wassergehalt nicht bestimmt wurde ($T_f = 102^\circ$, $\Delta H_f = 95$ J/g).

Резюме — Температура плавления N-метилморфолин -N-оксида (MMNO) составляла 184.2°, энтальпия плавления — 160.5 дж/г, а теплота разложения — 1340 дж/г. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия были использованы для изучения гидратации MMNO. Общее количество воды, поглощенной MMNO на воздухе и при комнатной температуре, соответствовало четырем молекулам воды на одну молекулу MMNO. С помощью ДСК было изучено несколько кристаллических комплексов MMNO · H₂O: комплекс MMNO · 2.5 H₂O, для которого $T_f = 40.5^\circ$, $\Delta H_f = 143.4$ дж/г, комплекс MMNO · 1H₂O— $T_f = 75.6^\circ$, $\Delta H_f = 160.5$ дж/г и комплекс с неизвестным содержанием воды, для которого $T_f = 102^\circ$, $\Delta H_f = 95$ дж/г.