**Каталитический метод синтеза перманганата калия с электрохимической регенерацией окислителя**

Автор:

**Захаров Максим Валерьевич**

9 класс

МАОУ Лицей № 77

(Базовая площадка РАН)

г.Челябинск (ул. Ереванская, д. 16)

Научный руководитель:

Вахидов Марс Нуриевич

Руководитель Регионального

ресурсного центра

«Химия плюс»

**Каталитический метод синтеза перманганата калия с электрохимической регенерацией окислителя**

**Захаров Максим** **Валерьевич**

**МАОУ Лицей № 77 (Базовая площадка РАН) г. Челябинска, 9 класс**

**Введение**

Перманганат калия - активно применяемый реактив, а также важное (в ряде случаев незаменимое) лекарство (антисептик и противоядие). В этой связи разработка методов синтеза этого вещества всегда актуальна. Модернизация известных и разработка новых методов синтеза перманганата калия направлена на снижение себестоимости и повышение мер безопасности. KMnO4 – сильный окислитель (пожароопасное соединение) и со многими веществами (восстановителями) образует взрывчатые смеси. Известны случаи самовоспламенения смесей перманганата калия с некоторыми веществами.

**Цель** нашего исследовательского проекта – разработка методики синтеза перманганата калия с электрохимической регенерацией окислителя из соединений марганца (+2) и (+4).

**Рабочая гипотеза** состоит в том, что в одну технологическую стадию можно (в щелочной среде) окислять соединения марганца (+2) и (+4) до перманганата калия с применением окислителя, получаемого методом электролиза.

**Задачи:**

1. Провести анализ литературных источников, посвящённых методам синтеза перманганата калия на основе применения различных исходных соединений марганца, а также с применением различных окислителей в разных средах (кислая, нейтральная, щелочная).

2. Разработать собственную методику синтеза перманганата калия в щелочной среде, используя в качестве исходных соединений соли марганца (II) и оксид марганца (IV). В качестве окислителя предполагается применять такой, который непрерывно образуется в процессе электролиза.

3. Создать действующую модель установки для синтеза перманганата калия на основе использования доступных и безопасных материалов и оборудования. Предусмотреть возможность использования установки в полевых условиях с применением в качестве источника тока аккумулятора или генератора электрической энергии.

4. Предусмотреть возможность использования предлагаемых методик в учебной работе с обучающимися школ и со студентами ВУЗов.

Разрабатывая методики синтеза перманганата калия, мы исходили из доступности сырья, стремились применять доступное и относительно безопасное оборудование и материалы. Важно было предложить методики, которые экономически оправданы и могут использоваться в обычных лабораториях, без значительных дополнительных финансовых затрат.

**Литературный обзор**

Пермангана́т ка́лия (лат. Kalii permanganas, распространённое название в быту — марганцо́вка) — марганцовокислый калий, калиевая соль марганцовой кислоты. Химическая формула — KMnO4. Это вещество представляет собой тёмно-фиолетовые, почти чёрные кристаллы. Перманганат калия растворяется в воде, давая интенсивно-розовые или фиолетовые растворы (цвета фуксии). Перманганат калия широко используется в химической промышленности и в лабораториях как сильный окислитель, а также как лекарство (антисептик) от дерматитов, для очистки ран и общей дезинфекции. Особое значение перманганат калия имеет в объёмном анализе. Его применяют для определения концентрации большого числа органических и неорганических веществ в водных и в неводных растворах [1]. Антисептические свойства перманганата калия основаны на его окислительных свойствах.

Лабораторный синтез перманганата калия основан на окислении соединений марганца (II) и соединений марганца (IV). В этих реакциях, как правило, образуется марганцевая кислота, которую в дальнейшем нейтрализуют раствором щёлочи:

HMnO4 + КОН = КMnO4 + H2O

Рассмотрим несколько примеров таких синтезов.

Окисление солей двухвалентного марганца оксидом свинца (IV) в среде азотной кислоты [1,2] при нагревании:

2 Mn(NO3)2 + 5 PbO2 + 6 HNO3 = 2 HMnO4 + 5 Pb(NO3)2  + 2 H2O Аналогично протекает реакция окисления солей двухвалентного марганца висмутатом калия [3,4]. Эта реакция удобна тем, что протекает без нагревания:

2 Mn(NO3)2  + 5 КВiO3 + 16 HNO3 = 2 HMnO4 + 5 KNO3 + 7 H2O + 5 Bi(NO3)3

Известна также каталитическая реакция окисления солей двухвалентного марганца персульфатом аммония в присутствии солей серебра [5,6]:

2 MnSO4 + 5 (NH4)2S2O8 + 8 H2O = 2 HMnO4 + 5 (NH4)2SO4 + 7 H2SO4

В отсутствии катионов серебра реакция идёт до образования оксида марганца (IV).

В качестве окислителя в синтезе марганцевой кислоты могу выступать и другие соединения [7].

Периодат щелочного металла в среде уксусной кислоты:

2 MnSO4 + 5 KIO4 + 3 H2O = 2 HMnO4 + 5 KIO3 + 2 H2SO4

Гипобромит щелочного металла (в щелочной среде) при нагревании:

2 Mn(NO3)2 + 5 KBrO + 6 KOH = 2 KMnO4 + 5 KBr + 4KNO3 + 3 H2O

Реакция протекает в присутствии катионов кобальта (+3) и катионов никеля (+2). Предлагаемая схема синтеза интересна тем, что сразу образуется перманганат калия.

В литературе описан также синтез соединений марганца (VII) на основе применения такого окислителя, как перксенат калия:

8 MnSO4 + 5 K4XeO6 + 2 H2O = 8 KMnO4 + 5 Xe + 4 K2SO4 + 4 KHSO4

Однако дороговизна соединения благородного газа позволяет применить такую схему лишь в аналитических целях. Синтез соединений марганца (VII) по рассматриваемой схеме может оказаться слишком дорогостоящим.

В промышленности перманганат калия получают электрохимическим способом [8]. Проводят электролиз концентрированного раствора гидроксида калия с анодом, изготовленным из марганца. В процессе электролиза материал анода постепенно растворяется с образованием фиолетового раствора, содержащего перманганат-анионы. На катоде происходит выделение водорода. Умеренно растворимый в воде перманганат калия (марганцовка) выделяется в виде осадка. Схема процесса: 2 KOH + 2 Mn + 6 H2O = 2 KMnO4 + 7 H2

Исторически первый способ получения перманганата калия [9] состоял из двух стадий:

1. Синтез манганата (VI) калия из пиролюзита и щелочи по реакции с кислородом при прокаливании на воздухе: 2MnO2 + O2 + 4KOH = 2K2MnO4 + 2H2O.

2. Следующий этап – превращение манганата калия в перманганат одним из нижеописанных способов.

Полученный плав выщелачивали водой, и в полученном щелоке проводили превращение манганата калия в перманганат. Стадия превращения манганата в перманганат может включать:

I) Кипячение раствора, в ходе которого происходит образование перманганата калия в результате диспропорционирования манганата (VI) по схеме:

3K2MnO4 + 2H2O = 2KMnO4 + MnO2 + 4KOH

II) при обработке раствора СО2 процесс диспропорционирования ускоряется,

реакция протекает по уравнению:

3 K2MnO4 + 2CO2 = 2 KMnO4 + MnO2 + 2 K2CO3.

Вследствие образования МnО2 данный процесс экономически невыгоден. Необходимо регенерировать KОН из образующегося поташа по реакции:

K2CO3 + Сa(OH)2 = 2 KOH + СaCO3↓

III) окисление манганата хлором по схеме:

2 K2MnO4 + Cl2 = 2KMnO4 + 2 KCl

Такой подход к превращению манганата калия в перманганат следует признать невыгодным, вследствие потерь гидроксида калия в виде КСl, регенерация KОН из которых электролизом дорого обходится производителю. Поэтому развивается электрохимический способ превращения манганата в перманганат [10].

В литературных источниках встречаются сведения о получении перманганата калия методом электролиза, с применением электрода, изготовленного из марганца (прямое превращение марганца в перманганат калия электрохимическим методом в одну технологическую стадию). При этом применяется высокая плотность тока и концентрированный раствор гидроксида калия. Такой способ имеет важное теоретическое значение и может быть реализован в лаборатории. Однако такой метод оказывается весьма дорогостоящим (расходы электроэнергии, дороговизна металлического марганца, обеспечение безопасности производства).

**Собственные исследования**

На первом этапе своего исследования мы изучали возможность прямого получения перманганата калия из солей двухвалентного марганца. Понимая сложности, которые возникают при использовании в качестве окислителя хлора, мы решили заметить его бромом. Однако первые опыты с бромом (окисление сульфата марганца (II) в щелочной среде) не увенчались успехом. Мы наблюдали выпадение оксида марганца (IV) вместо ожидаемого перманганата калия. Процесс можно описать схемой:

MnSO4 + Br2 + 4 KOH = MnO2 (бурый осадок) + K2SO4 + 2 KBr + 2 H2O

Мы пробовали разные температуры, меняли концентрации реагентов, но желаемого результата не достигли. Применение рекомендованных катализаторов (соли кобальта и никеля) не давали хорошего выхода реакции. Незначительное количество перманганата калия, которое образовывалось в ходе реакции (наблюдали характерную окраску раствора) быстро исчезало, превращаясь в манганат калия (развивалась характерная зелёная окраска раствора). В литературных источниках [7,9] мы часто встречали информацию о том, что присутствие катионов реакционной системе может существенно влиять на окислительно-восстановительные реакции. В частности, катионы меди (+2) не только увеличивают скорость окисления целого ряда веществ, но и углубляют этот процесс. Мы изучали влияние солей меди на ход окисления сульфата марганца (II) бромом в щелочной среде. Экспериментально было установлено, что если процесс проводить при слабом нагревании в присутствии небольших концентраций катионов меди (+2) в качестве катализатора, то окисление бромом (в щелочной среде) протекает с образованием перманганата калия с хорошим выходом реакции (до 96% и более). Схеме проуцесса:

2 MnSO4 + 5 Br2 + 16 KOH = 2 KMnO4 + 10 КBr + 8 H2O + 2 K2SO4

Об образовании перманганата свидетельствовало развитие в растворе характерной окраски, обусловленной перманганат-анионами. Был получен желаемый результат. Роль катионов меди можно объяснить образованием промежуточных соединений меди (III), в результате окисления меди (+2) бромом в сильнощелочной среде. Такие соединения меди быстро окисляют сульфат марганца (II) до перманганата. В ходе реакции вновь образуются катионы меди (+2). Процесс продолжается до тех пор, пока в растворе присутствуют катионы марганца (+2) и окислитель. Чтобы подтвердить предложенную версию о роли промежуточных соединений меди (III), мы добавляли в реакционную массу соли теллуровой и йодной кислоты. В этих случаях реакция окисления сульфата марганца (II) не шла дальше образования MnO2 (бурый осадок). Дело в том, что теллуровая и йодная кислота образуют устойчивые соединения с катионами меди (+3), а это значит подтверждено участие катионов меди (+3) в окислении сульфата марганца до перманганата калия.

Рассмотрим подробнее методику получения перманганата калия по описанной выше схеме. К 400 миллилитрам 1 % раствора сульфата меди (II) добавляем 500 миллилитров 4% раствора сульфата марганца (II) и 1000 миллилитров раствора 30 грамм брома в 40 % щёлочи. Полученную смесь недолго нагревают (5-8 минут при температуре 90-95 градусов Цельсия). Жидкость приобретает красно-фиолетовый цвет (обусловлен образованием перманганата калия). Раствор отделяют от осадка (осадок – это соединения меди) и охлаждают до 5 градусов Цельсия. На дно выпадают кристаллы перманганата калия. Их мы отделяем и проводим описанные в литературе качественные реакции, однозначно подтверждающие состав полученного продукта.

Описанная нами методика получения перманганата калия пригодна для лабораторных условий. Предлагаемая нами методика получения перманганата калия из солей двухвалентного марганца в промышленных масштабах нецелесообразна, ибо экономически не выгодна. Мы продолжили эксперименты. В описанных опытах окисления солей марганца (+2) без нагревания мы наблюдали образование оксида марганца (+4). Лишь при нагревании оксид марганца (+4) подвергался дальнейшему окислению до перманганата калия. Это означает, что в качестве исходного вещества можно применить именно оксид марганца (IV)/ Очевидно, что использование оксида марганца (+4) весьма перспективный путь получения перманганата калия. Это вещество вполне доступно потому, что встречается в природе (пиролюзит). Пиролюзит требует меньше окислителя для перехода в перманганат и его превращение можно наблюдать визуально по растворению осадка. Мы немного видоизменили описанную выше методику (заменили сульфат марганца (II) на MnO2 и снизили концентрацию щёлочи в растворе на 20 %).

В результате был получен желаемый результат, а именно перманганат калия из MnO2.

Методика получения перманганата калия на основе использования MnO2. К 400 миллилитрам 1 % раствора сульфата меди (II) добавляем 20 грамм MnO2 и 2000 миллилитров раствора 40 грамм брома в 32 % растворе гидроксида калия. Полученную смесь недолго нагревают (8-10 минут при температуре 90-95 градусов Цельсия). Жидкость приобретает красно-фиолетовый цвет (обусловлен образованием перманганата калия). Осадок практически весь растворяется. Раствор фильтруют и фильтрат охлаждают до 5 градусов Цельсия. На дно выпадают кристаллы перманганата калия. Их мы отделяем и проводим качественные реакции по известным из литературных источников методикам. Схема процесса:

MnO2 + Br2 + 4 KOH = KMnO4 + 2 КBr + 2 H2O

Таким образом в лабораторных условиях нам удалось получить перманганат калия из оксида марганца (IV) с выходом 94 -95 %.

Очевидно, что применение брома в качестве окислителя в промышленных масштабах сопряжено с определёнными опасностями. Целесообразно получать бром непосредственно в ёмкости для синтеза перманганата калия так, чтобы он (бром) сразу расходовался (не накапливался в системе). Предлагаемое нами решение основано на непосредственном электрохимическом получении брома в реакторе для синтеза перманганата калия. На следующем этапе своего исследования мы решали задачу создания модуля синтеза перманганата калия с электрохимической регенерацией окислителя (брома).

Применение электролиза для получения брома имеет ряд преимуществ. Мы, основываясь на законах Ома и законах Фарадея, можем точно управлять процессом и получать нужное количество брома для синтеза перманганата калия. Нет необходимости непрерывно добавлять бром, а можно его регенерировать (электролиз) по схеме:

2 KВr + 2 H2O = H2 + 2KOH + Br2

На катоде: 2 H2O + 2 е = H2 + 2 OH –

На аноде: 2 Br -  - 2 е = Br2

Если анодное (анод – покрытый тонким слоем платины, графитовый электрод) пространство изолировать от окружающей среды, то образующийся бром будет реагировать с раствором щёлочи (при температуре не выше 30 градусов Цельсия). Образуется гипобромит, и бром не попадает в окружающую среду и не присутствует в свободном виде в реакционной массе.

После того как в реакционной массе образуется достаточное (расчётное количество гипобромита калия), раствор (проходящим через электролит током) подогревается до температуры 90 градусов Цельсия. В этих условиях протекает реакция окисления оксида марганца (IV) (в присутствие соединений двухвалентной меди) по схеме:

2 MnO2 + 3 КBrО + 2 KOH = 2 KMnO4 + 3 КBr + H2O

Образующийся бромид калия вновь подвергается электролизу в водно-щелочном растворе, с образованием брома. А бром вновь реагирует со щёлочью (при температуре не более 30 градусов Цельсия) и превращается в гипобромит калия. Процесс повторяется до полного перевода оксида марганца (IV) в перманганат калия. Далее раствор охлаждаем до 5 градусов Цельсия. Выпадают кристаллы перманганата калия. Проведённый нами эксперимент позволил получить перманганат калия по описанной схеме. В качестве электролита мы применили раствор, содержащий 0,2 % соединения меди (II), 30 % гидроксида калия и 0,1 % бромида калия. В процессе реализации проекта возник вопрос, касающейся «судьбы» соединений меди (+2). Не будет ли происходить восстановление катионов меди (в процессе электролиза) на катоде? Оказалось, что нет. Экспериментально подтверждено, что на платинированном графитовом катоде (графитовый электрод, покрытый тонким слоем платины) не происходит осаждение меди. Объяснение этому мы нашли в литературных источниках [7,9]. При взаимодействии гидроксида меди (II) с концентрированными (30- 40 %) растворами щелочей образуется комплексное соединение:

Cu(OH)2 + 2 NaOH (конц.) = Na2[Cu(OH)4]

Это значит, что медь входит в состав аниона. А анион будет двигаться к аноду, на котором образуется бром (в результате окисления бромид-анионов). Это значит, что не будет происходить восстановление катионов меди на катоде, и нет угрозы потерять катализатор рассматриваемого процесса синтеза перманганата калия вследствие электролиза.

На собранной нами установке мы проводили синтез перманганата с электрохимической регенерацией брома. Процесс хорошо протекает в широком интервале значений силы тока (от 0,5 до 5 Вольт). Важно было поддерживать в растворе массовую долю щёлочи примерно 32 % и периодически добавлять оксид марганца (IV). Созданный нами модуль синтеза перманганата калия может не только применятся в качестве лабораторного прибора, но и стать основой для создания промышленной установки значительно больших размеров.

Ранее в нашей лаборатории проводились исследования процессов окисления соединений марганца (II) и оксида марганца (IV) c применением пероксида водорода, гидроперита и других пероксосоединений. Эти реакции рассматривались как основа методик обнаружения некоторых анионов (ионы обнаруживали по их способности катализировать реакции окисления) в биологических средах (ранняя диагностика инфекций ЖКТ и выделительной системы человек и домашних животных). Основываясь на полученных ранее данных, на следующем этапе своего исследования мы рассматривали возможность получения перманганата калия на основе применения в качестве окислителя пероксодисульфата калия, который можно получать непрерывно электрохимическим способом. Применяемые ранее пероксид водорода и гидроперит использовать в качестве окислителя оказалось нецелесообразно, так как эти вещества способны сами реагировать с образующейся на первом этапе марганцевой кислотой, которую, в итоге, мы теряем (характерная окраска раствора, обусловленная перманганат-анионами, быстро исчезает). То есть применение таких окислителей, как пероксид водорода, приемлема в аналитической химии (для обнаружения катионов марганца), но не имеет перспектив использования для производства значительных количеств перманганата калия. Мы разработали свою собственную методику синтеза марганцевой кислоты в слабокислой среде. В этой методике мы использовали в качестве исходного вещества комплекс катиона марганца (+2) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. В качестве окислителя, как говорилось выше, использовали пероксодисульфат калия. В качестве катализатора был применён нитрит калия (нитрит-анионы). Без этого катализатора окисление соединения двухвалентного марганца практически не протекает. Особенностью предлагаемой методики является высокая скорость реакции, протекающей при комнатной температуре. Образующуюся марганцевую кислоту мы нейтрализуем крепким раствором щёлочи. При охлаждении раствора до 5 градусов Цельсия выпадают кристаллы перманганата калия. Регенерацию пероксодисульфата калия можно проводить методом электролиза, применяя высокую плотность тока на аноде. Методики электрохимического синтеза пероксодисульфата калия описаны в литературе. Синтез пероксодисульфата калия нам осуществить удалось (применяли высокую плотность тока на аноде), а соединить два процесса (электрохимический синтез пероксодисульфата калия и получение перманганата калия) в одной ёмкости пока не удалось. Это значит, что на сегодняшний день мы можем синтезировать пероксодисульфат калия по известным методикам в одной ёмкости (электролизёр). Синтез перманганата калия (по предлагаемой нами методики), используя раствор сульфата марганца, этилендиаминтетрауксусной кислоты и нитрита калия (катализатор) проводить в другой ёмкости.

В дальнейшем мы планируем совершенствовать, предлагаемые нами методики синтеза перманганата калия, чтобы, в конечном счёте, перейти от лабораторного получения этого важного вещества к его промышленному производству. Анализ проведённых нами экспериментов позволяет утверждать, что дальнейшее совершенствование, предлагаемых нами методик, позволит дополнить существующие методы получения перманганата калия и существенно их удешевить. Само производство перманганата калия по предлагаемым нами методикам может стать относительно более безопасными в сравнении с теми, которые применяются в настоящее время.

**Выводы:**

1. Разработана методика синтеза перманганата калия в слабокислой среде, с применением в качестве окислителя пероксодисульфата калия (катализатор – нитрит калия). Данная реакция имеет препаративное значение и может быть использована в лабораторных условиях. Данную методику можно применить в анализе воды и биологических сред на предмет обнаружения следовых количеств нитритов.

2. Предложен новый путь синтеза перманганата калия из оксида марганца (IV) в щелочной среде. В качестве окислителя использовался гипобромит калия, а в качестве катализатора – сульфат меди (II).

3. В предлагаемой нами методике удалось реализовать синтез перманганата калия в одну технологическую стадию (в одной ёмкости), соединив окисление сульфата марганца (II), а также оксида марганца (IV) гипобромитом и регенерацию окислителя на основе применения метода электролиза.

4. Предлагаемые нами методики синтеза перманганата калия мы рассматриваем как материал для изучения учащимися профильных (естественнонаучных) классов средних школ, а также для студентов ВУЗов.

**Литература**

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии: учебник для студентов сельскохозяйственных ВУЗов/И.К.Цитович. - Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1999.-463 с

2. Васильева З.Г., Грановская А.А., Макарычева Е.П., Таперова А.А., Фриденберг Е.Э. Лабораторный практикум по общей химии / М.: Химия, 1989.-307 с.

3. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа: учебник для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений / В. Н. Алексеев. - Изд. 6-е, стер. - Москва: АльянС, 2007.-584 с

4. Пономарёв В.Д. Аналитическая химия / М.: Медицина, 1999.-368 с.

5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод / М.: Химия, 1994.-339 с.

6. Гильманшина С.И. Основы аналитической химии. Курс лекций. 2-е изд.-СПб: Санкт-Петербург, 2006.-224 с.

7. Файгль Ф. Капельный анализ неорганических веществ [Текст] / Ф. Файгль, В. Ангер; Пер. с англ. д-ров хим. наук О. М. Петрухина и С. Б. Саввина. - Москва: Мир, 1976- 437.

8. Кузьмин А.П. Методы синтеза перманганата калия. <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-sinteza-permanganata-kaliya/viewer>

9. Позин, М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. Ч. I / М.Е. Позин. –Изд. 4-е, испр. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

10. О новом методе производства перманганата калия / В.М. Маркова [и др.] // Химия и технология соединений марганца: сб. науч. тр. / Науч.-исслед. ин-т технико-экон. исслед. – М., 1975. – Вып. 1. – С. 78–82.

11. Берикашвили, В.Г. Усовершенствование технологии производства перманганата калия.: автореф. дис. … канд. хим. наук / В.Г. Берикашвили. – Тбилиси, 1956. – 19 с. 12. Pat. 4853095, United States, Int. Cl.: C25B 001/28. Conversion of Manganese Dioxide to Permanganate / D’Ambrisi Joseph J.; Assignee: MacDermid, Incorporated (Waterbury, CT) ; Filed on March 9, 1988 as Appl. No.: 165752, Prior Publication US August 1, 1989.

13. Кузьмин, А.П. Энергосберегающая технология производства перманганата калия / А.П. Кузьмин // Химическая технология (ХТ’ 07): тез. докл. Междунар. конф. по хим. технологии / под ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. – М., 2007. – Т. 2. – С. 168–170.

14. Пат. 1049428 CCCР, МПК6 C 01G 45/12. Способ получения перманганата щелочного металла / Добрышин К. Д., Кириллов В. В., Головкина М. Т.; заявитель и патентообладатель Ленинградский технологический институт холодильной промышленности. – № 3330198/23–26; заявл.1981.07.01; опубл.1983.23.10, Бюл. № 39.–3 с.

15. Пат. SU 1541190., CCCР, МПК6 C 01G 45/12. Способ получения перманганата калия / Чкония Т.К., Пурцеладзе Б.Х., Масленцова Т.А., Шошиашвили Э.Н., Цхведиани В.А., Чхаидзе И.В. ; заявитель и патентообладатель Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР 4246700/31–26; заявл.1981.03.24;опубл.1990.02.07, Бюл. № 5.–4 с.

16. Pat. 4853095, United States, Int. Cl.: C25B 001/28. Conversion of Manganese Dioxide to Permanganate / D’Ambrisi Joseph J.; Assignee: MacDermid, Incorporated (Waterbury, CT); Filed on March 9, 1988 as Appl. No.: 165752, Prior Publication US August 1, 1989.

17. Пат. 2069183, Российская Федерация, МПК6. C 01G 45/12. Способ получения перманганата калия / Кузьмин А.П., Лебедева Г.М.; заявитель и патентообладатель ТамбовНИХИ. – № 93057654/26; заявл. 1993.12.28; опубл. 1996.20.11, Бюл. № 32. – 2 с.