

**Elżbieta Kociolek-Balawejder, Agnieszka Ciechanowska,
 Ewa Stanisławska***

**PRZEGLĄD REAKCJI CHLORAMINY-T I DICHLORAMINY-T
 Z KATIONAMI METALI W CELU OKREŚLENIA
 MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA
 ICH WIELKOCZĄSTECzkOWYCH ANALOGÓW
 W OCZYSZCZANIU WÓD**

1. Wstęp

Chloramina-T ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CAT) i dichloramina-T ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NCl}_2$, DCT), pochodne *p*-toluenosulfonamidu, zawierające tzw. chlor aktywny (na +1 stopniu utlenienia, związany kowalencyjnie z atomem azotu w grupie aminowej), są ważnymi reagentami. Z obecności grup funkcyjnych (*N*-chlorosulfonamidowe i *N,N*-dichlorosulfonamidowe) oraz aktywnego chloru wynikają szczególne właściwości tych związków. Stosowane są jako półprodukty w syntezie organicznej do otrzymywania tzw. *fine chemicals* [Campbell, Johnson 1976; Agnihotri, Misra 2005], efektywne utleniacze (związków organicznych i nieorganicznych), a ponadto wykazują aktywność biologiczną, w tym właściwości dezynfekcyjne. To ostatnie zastosowanie jest powszechnie znane i ma duże znaczenie praktyczne. Do celów dezynfekcyjnych wykorzystuje się głównie chloraminę-T (mimo że zawiera mniej aktywnego chloru w porównaniu z dichloropochodną, tab. 1) – wynika to z jej znacznie lepszej rozpuszczalności w wodzie, a działanie tego typu związków związane jest ze środowiskiem wodnym (gdzie przebiega reakcja hydrolizy i wydziela się do roztworu odpowiednia ilość aktywnego chloru w postaci HOCl lub OCl⁻).

Tabela 1. Podstawowe właściwości chloraminy-T i dichloraminy-T

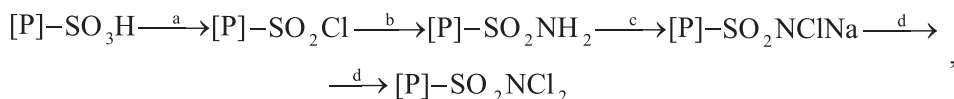
Właściwość	Chloramina-T	Dichloramina-T
Zawartość aktywnego chloru (%)	23-26	56-60
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C (g/dm ³)	150	nierozp.
Temperatura topnienia (°C)	170-175	81-83
Stała hydrolizy	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
E_{redox}° [V]	1,14 (pH=0,65) 0,50 (pH=12,0)	

* Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, 53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120.

Chloramina-T stanowi uniwersalny czynnik bakteriobójczy i dezynfekcyjny, a także wybielający i utleniający. W postaci wodnych roztworów o stężeniu 0,5-2% wykorzystuje się ją w przemyśle chemicznym i spożywczym, w medycynie, farmacji i kosmetyce, w utrzymaniu higieny i uzdatnianiu wody w obiektach użyteczności publicznej (spa, sauny, toalety, baseny kąpielowe). Ostatnio bada się przydatność chloraminy-T do niszczenia bakterii należących do gatunku *Legionella pneumophila* [Ozlem Sanli-Yurudu i in. 2007]. Bakterie te rozwijają się w systemach wodociągowych i wentylacyjnych budynków i wywołują groźną chorobę o nazwie legionelloza (nazywaną potocznie chorobą legionistów).

Unikalne właściwości chloraminy-T i dichloraminy-T były dla nas inspiracją do otrzymania ich wielkocząsteczkowych analogów – reaktywnych polimerów o właściwościach utleniających. Można je wykorzystać m.in. do usuwania z wód toksycznych domieszek (mających charakter reduktorów), które po utlenieniu stają się nieszkodliwe. Zazwyczaj występują one w wodach w niewielkim stężeniu i należy je usunąć, najlepiej do poziomu „niewykrywalne”. Właśnie w takich przypadkach szczególnie przydatne są heterogeniczne czynniki utleniające – reagenty stałe, nierozpuszczalne w wodzie, używane w procesie kolumnowym, wykazujące odpowiednio wysoki potencjał redokсовy, trwałe pod względem chemicznym (tzn. zużytkowujące zdolność utleniającą stopniowo, w miarę podawania na kolumnę roztworu reduktora), wykazujące wysoką zdolność utleniającą, a ponadto zdolne do regeneracji. Stosowane w procesie kolumnowym umożliwiają sprawną eliminację zanieczyszczeń do poziomu nieosiągalnego żadną z powszechnie stosowanych metod (aby osiągnąć podobny cel przy użyciu rozpuszczalnych w wodzie małowcząsteczkowych utleniaczy, muszą być one dodawane do środowiska reakcyjnego w nadmiarze, a więc same zanieczyszczają uzdatniany roztwór).

Kopolimery styrenu i diwinylobenzenu zawierające *N*-chloro- i *N,N*-dichlorosulfonamidowe grupy funkcyjne (analogiczne jak w chloraminie-T i dichloraminie-T) otrzymaliśmy w wyniku chemicznej modyfikacji grup funkcyjnych handlowego kationitu sulfonowego o strukturze makroporowatej (np. *Amberlyst 15*, produkcji Rohm and Haas Co.):



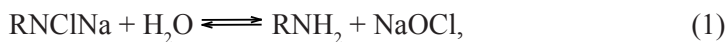
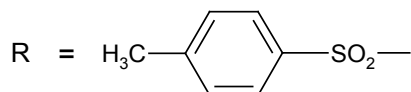
wykorzystując jako kolejne reagenty: (a) mieszaninę $PCl_5/POCl_3$, (b) wodę amoniakalną, (c) chloran(I) sodu, (d) chloran(I) sodu w środowisku kwasu octowego; [P] oznacza kopolimer styrenu i diwinylobenzenu (S/DWB) o strukturze makroporowatej [Bogoczek, Kociołek-Balawejder 1986; 1987; 1989]. Produkty w stanie suchym zawierają chlor aktywny w ilości odpowiednio 4,30 i 8,20 mwał/g, a spęczniałe w wodzie złoża umieszczone w kolumnie wykazują stężenie aktywnego chloru rzędu 1,3 i 2,5 M. Omawiane heterogeniczne utleniacze okazały się przydatne do usuwania z wód takich toksycznych domieszek, jak cyjanki [Kociołek-Balawejder 1997;

2000a], tiocyjaniany [Kociołek-Balawejder 1999; 2000b], siarczki [Kociołek-Balawejder 2002a; 2002b], azotany(III) [Bogoczek, Kociołek-Balawejder 2005; 2006]. Eliminowano je z wód przez utlenienie na złożach kopolimerów, np. toksyczne siarczki przekształcały się w obojętne dla środowiska siarczany, a azotany(III) w azotany(V) (przy czym dopuszczalne stężenie azotanów(V) w wodzie do picia jest o kilka rzędów większe niż azotanów(III)). Wielkocząsteczkowe utleniacze zawierające aktywny chlor (w tym przyłączony do heterocyklicznych amin o pierścieniach pięcio- lub sześcioczłonowych, zawierających 1 atom, 2 lub 3 atomy azotu) są intensywnie badane z myślą o wykorzystaniu ich w procesie dezynfekcji wody. Ważne prace na ten temat pochodzą z USA, z zespołów badawczych D.W. Emersona oraz S.D. Worleya, a wyniki uzyskane przez te zespoły omówiono w oddzielnej pracy [Kociołek-Balawejder, Żabska 2005].

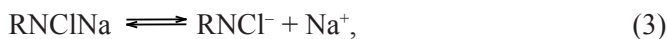
Mało poznana jest reaktywność kopolimerów zawierających *N*-chloro- i *N,N*-dichlorosulfonamidowe grupy funkcyjne w stosunku do kationów metali, choć tego typu reakcje z udziałem małowcząsteczkowych organicznych chloramin są opisane w literaturze. Przewiduje się, że zastosowanie heterogenicznych utleniaczy może być korzystne w procesach uzdatniania wód naturalnych i przemysłowych pod kątem usuwania z nich resztkowych ilości kationów niektórych metali (szczególnie takich, które po przeprowadzeniu na wyższy stopień utlenienia łatwiej się wytrącają), a także do otrzymywania nowych, wielkocząsteczkowych reagentów, tzw. polimerów hybrydowych.

2. Reakcje chloraminy-T i dichloraminy-T z kationami metali

Chloramina-T jest solą sodową dość mocnego kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego ($pK_a = 4,55$), tak więc ulega hydrolizie w niewielkim stopniu [Morris i in. 1948]:



a jej wodny roztwór o stężeniu 0,05 M wykazuje pH ok. 10. Ponieważ jest mocnym elektrolitem, w środowisku wodnym jest silnie zdysocjowana:

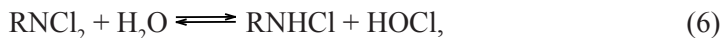


Produkt reakcji (4) – kwas *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowy – w przypadku zakwaszenia środowiska kwasem mineralnym ulega dysproporcjonowaniu z utwo-

rzeniem *N,N*-dichloro-*p*-toluenosulfonamidu, wytrącającego się w postaci białego osadu:



DCT w niewielkim stopniu ulega reakcji hydrolizy:



Produkty reakcji (1)-(7) występują w roztworze w różnych stężeniach w zależności od pH środowiska reakcyjnego [Bishop, Jennings 1958]. Stężenia te podano dla środowisk o pH w zakresie 0-8. Stwierdzono, że w środowisku o niskim pH przeważa RNHCl i RNCl₂, a w środowisku obojętnym i słabo zasadowym dominuje RNCl, podczas gdy stężenie HOCl utrzymuje się w roztworze na stałym poziomie w całym badanym zakresie pH.

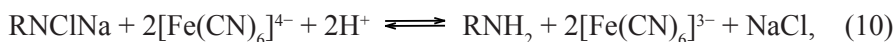
Chloramina-T jest utleniaczem licznych związków organicznych i nieorganicznych. W reakcji tej sama ulega redukcji przebiegającej z przeniesieniem dwóch elektronów:



i utworzeniem jako produktów *p*-toluenosulfonamidu i jonów chlorkowych. Reakcja ta była często wykorzystywana w redoksymetrii. Miareczkowania (bezpośrednie lub odwrotne), w których jako titrant stosowano wodny roztwór CAT, prowadzono w środowisku wodnym, w obecności mocnych kwasów (1 – 2 M HCl lub H₂SO₄), określając punkt końcowy za pomocą wskaźników lub potencjometrycznie. CAT okazała się bardzo dogodnym reagentem stosowanym do celów analitycznych ze względu na niską cenę i dostępność (produkt uboczny przy produkcji sacharyny), dogodną postać (substancja stała o wysokiej czystości) i stabilność chemiczną (w temperaturze pokojowej nie rozkłada się, nie chłonie wilgoci, nie traci wody krystalizacyjnej).

Właściwości utleniające CAT wykorzystano w analizie miareczkowej kationów metali mających zdolność występowania na różnych stopniach utlenienia. Z udziałem CAT jako titranta oznaczano zawartość: Fe(II) [Singh, Sood 1955; Shanmuganathan i in. 1978], [Fe(CN)₆]⁴⁻ [Agrawal, Mushran 1971], Cr(II) [Terada i in. 1977], Sn(II) [Singh, Sood 1955; Krishnamurthy i in. 1974], Hg(I) [Singh, Sood 1955], As(III) [Singh, Sood 1955; Bishop, Jennings 1962], Sb(III) [Singh, Sood 1955; Bishop, Jennings 1962], Ti(III) [Krishnamurthy i in. 1974] i Tl(I) [Bishop, Jennings 1962], przekształcając je odpowiednio do Fe(III), [Fe(CN)₆]³⁻, Cr(III), Sn(IV), Hg(II), As(V), Sb(V), Ti(IV) i Tl(III).

Przykładowe reakcje przebiegały następująco:



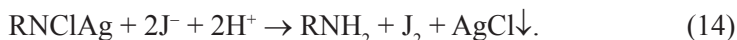
Niewiele doniesień literaturowych dotyczy reakcji CAT z kationami metali występującymi na jednym stopniu utlenienia. Celem tych prac było otrzymanie innych niż sodowa soli kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego. Wykazano, że zadając wodny roztwór CAT roztworem AgNO_3 , zaobserwowano, że wytrącał się osad, który zidentyfikowano jako sól srebrową kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego [Mahadevappa, Rangaswamy 1973]:



Podobnie przebiegała reakcja z roztworem HgCl_2 – wytrącał się osad, który zidentyfikowano jako sól rtęciową kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego:



Obie sole miały postać białych kryształów, ciemniejących na świetle. Podano ich podstawowe właściwości: temperaturę rozkładu, rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, widma UV i IR. Obie nowo utworzone sole zachowały właściwości utleniające, np. wydzielały jod z zakwaszonego roztworu KJ:



Zadając roztwory CAT roztworami następujących soli: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_3 , stwierdzono we wszystkich przypadkach wydzielanie białego osadu w środowisku reakcyjnym [Mahadevappa, Rangaswamy 1977]. Tym razem osady zidentyfikowano nie jako sole kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego, ale jako dichloraminę-T. Prawdopodobnie kwaśne środowisko, uzyskane na skutek hydroлізу tych soli, spowodowało powstanie kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego, który ulegał dysproporcjonowaniu i z roztworu wydzielał się nierozpuszczalny w wodzie osad DCT. Podobnie, z wydzieleniem osadu DCT, przebiegały reakcje CAT z $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, ThCl_4 , ZrOCl_2 i $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ [Swamy, Mahadevappa 1976]. Na skutek kwasowej hydroлізу tych soli tworzyła się wystarczająca ilość jonów H^+ do utworzenia kwasu *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidowego i zakwaszenia środowiska, co sprzyjało reakcji dysproporcjonowania.

Najnowsze badania solnych form *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidu dotyczą otrzymywania soli potasowej (w reakcji DCT z wodnym roztworem KOH) [Lois i in. 2007] i porównania jej struktury krystalograficznej z tradycyjną solą sodową (czyli chloraminą-T). Wykazano, że forma jonowa *N*-chloro-*p*-toluenosulfonamidu (sodowa lub potasowa) ze względu na różną wielkość tych dwóch kationów (a co za tym idzie – różny stosunek wielkości kationu do wielkości anionu w danej soli) ma wpływ na szereg właściwości fizykochemicznych produktów, m.in. na zdolność do wiązania wody, możliwość odwadniania, trwałość podczas przechowywania.

Również dichloramina-T znalazła zastosowanie w oznaczeniach redoksymetrycznych. W reakcjach utleniania ulega ona redukcji przebiegającej z przeniesieniem czterech elektronów:



Reakcje z jej udziałem jako titranta były wykorzystywane w analizie miareczkowej do oznaczania Fe(II) [Jacob, Nair 1972; Gowda i in. 1981], Sn(II) [Nair, Nair 1973], As(III) [Jacob, Nair 1972; Gowda i in. 1981], Sb(III) [Nair, Nair 1973; Yathirajan, Mahadevappa 1979] i Tl(I) [Nair, Nair 1973; Yathirajan Mahadevappa 1979].

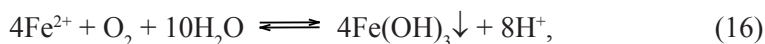
Dichloramina-T jako reagent w analizie miareczkowej ma podstawową wadę – nie rozpuszcza się w wodzie, dlatego jej roztwory sporządzano z wykorzystaniem lodowatego kwasu octowego, niekiedy z dodatkiem bezwodnika octowego (w ilości 10-15%). Miareczkowania prowadzono w obecności samego lodowatego kwasu octowego lub w mieszaninie z HClO₄, HCl albo z wodą.

Należy dodać, że choć od opisanie syntezy chloraminy-T i dichloraminy-T upłynęło ponad 100 lat [Chattaway 1905], związki te są nadal intensywnie badane zarówno w celu wyjaśnienia struktury chemicznej [Thimme Gowda i in. 2003], jak i dla wyznaczenia nowych zastosowań.

3. Ocena możliwości wykorzystania reaktywnych polimerów zawierających chlor aktywny w reakcji z kationami metali

Przedstawione reakcje chloraminy-T i dichloraminy-T z kationami metali wskazują na potencjalne możliwości wykorzystania ich wielkocząsteczkowych analogów w podobnych reakcjach utleniania (kopolimer *N*-chlorosulfonamidowy i *N,N*-dichlorosulfonamidowy) oraz wymiany jonowej (kopolimer *N*-chlorosulfonamidowy). Zastosowanie nierozpuszczalnych w wodzie, ale porowatych czynników utleniających w postaci ziarnistego złoża umieszczonego w kolumnie stwarza nowe możliwości w obróbce roztworów zawierających kationy metali.

Z podanych reakcji szczególne zainteresowanie wzbudza utlenianie Fe(II) do Fe(III) za pomocą CAT i DCT, które wykazuje podobieństwo do procesu odżelaziania wód – podstawowego procesu uzdatniania wód naturalnych do celów komunalnych i przemysłowych. Istotą usuwania żelaza z wód jest właśnie utlenianie jego form na drugim stopniu utlenienia (łatwo rozpuszczalnych) do form na trzecim stopniu utlenienia (trudno rozpuszczalnych) przez doprowadzenie do środowiska czynników utleniających, po czym usunięcie produktów reakcji przez sedimentację i filtrację. W procesach przemysłowych jako reagenty wykorzystuje się tlen (dostarczany do środowiska reakcji w wyniku napowietrzania) lub jeden z utleniaczy powszechnie stosowanych w technologii uzdatniania wody, np. chlor:



Ostatnio podjęliśmy próbę odżelaziania wodnych roztworów w reakcji utleniania Fe(II) do Fe(III) z wykorzystaniem kopolimerów zawierających grupy *N*-chlorosulfonamidowe [Bogoczek i in. 2007a] oraz *N,N*-dichlorosulfonamidowe [Bogoczek i in. 2007b].

Wstępne badania wykazały, że możliwe jest prowadzenie reakcji utlenienia Fe(II) z wykorzystaniem wielkocząsteczkowych utleniaczy w dwóch kierunkach. (1) Jeśli utlenianie Fe(II) prowadzi się w środowisku mocno kwasowym ($\text{pH} < 2,0$), jony Fe(III) jako produkty reakcji pozostają w roztworze. Doprowadzając następnie pH wycieku z kolumny do poziomu ok. 7,0, można żelazo ilościowo usunąć z roztworu przez wytrącenie trudno rozpuszczalnych pochodnych (tlenków i wodorotlenków Fe(III)). Warto zwrócić uwagę na szczególnie korzystną stechiometrię reakcji utlenienia, np. zdolność utleniająca kopolimeru *N,N*-dichlorosulfonamidowego w stosunku do Fe(II) wynosi prawie 500 mg Fe(II)/g. (2) Jeśli utlenianie prowadzi się w środowisku słabo kwasowym ($\text{pH} > 2,0$), produktami reakcji są jony Fe(III) (pozostają w roztworze) oraz tlenki i wodorotlenki żelaza(III), które jako związki trudno rozpuszczalne osadzają się w strukturze wewnętrznej ziaren kopolimeru. Proporcje między produktami zależą od pH środowiska reakcyjnego – im wyższe jest pH, tym więcej związków żelaza osadza się w fazie polimeru (osad ten można łatwo wymyć ze złoża, np. za pomocą 1 M H_2SO_4). Bardzo korzystne jest następujące postępowanie – celowe otrzymywanie polimerów zawierających w swojej strukturze jak najwięcej nieorganicznych domieszek.

Nowością w zakresie syntezy reaktywnych polimerów jest otrzymywanie materiałów hybrydowych (organiczno-nieorganicznych) przez wprowadzanie w strukturę wewnętrzną polimerów dyspersji nieorganicznych nanocząsteczek. Domieszkami mogą być metale (m.in. srebro, złoto), a także tlenki i wodorotlenki metali (m.in. żelaza i manganu). Polimery hybrydowe wykorzystuje się jako specyficzne adsorbenty, katalizatory i materiały bakteriostatyczne. Kopolimery *N*-chloro- i *N,N*-dichlorosulfonamidowe, dzięki unikalnym właściwościom, stwarzają duże możliwości otrzymania tego typu materiałów.

Literatura

- Agnihotri G., Misra A.K.: *Chloramine-T (sodium N-chloro-p-toluenesulfonamide)*, „Synlett” 2005 nr 18, s. 2857-2858 (article number V14305ST).
- Agrawal M.C., Mushran S.P.: *Kinetics of the oxidation of hexacyanoferrate(II) by chloramine-T*, J. Phys. Chem. 1971 nr 75, s. 838-841.
- Bishop E., Jennings V.J.: *Titrimetric analysis with chloramine-T*, „Talanta” 1962 nr 9, s. 581-591.
- Bishop E., Jennings V.J.: *Titrimetric analysis with chloramine-T. The status of chloramine-T as a titrimetric reagent*, „Talanta” 1958 nr 1, s. 197-212.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E., Żabska A.: *Using macroporous N-chlorosulfonamide S/DVB copolymer as an aid to iron removal from water*, Pure Appl. Chem. 2007a nr 79, s. 1491-1503.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E., Żabska A.: *Oxidation of Fe(II) to Fe(III) by Heterogeneous Oxidant as a Convenient Process for Iron Removal from Water* 183-190, [w:] *Environmental Engineering*, eds. L. Pawłowski, M. Dudzińska & A. Pawłowski, Taylor&Francis Group, London 2007b.

- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E.: *A macromolecular oxidant, the N,N-dichlorosulfonamide for removal of residual nitrites from aqueous media*, React. Funct. Polym. 2006 nr 66, s. 609-617.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E.: *Macromolecular N-chlorosulfonamide as an oxidant for residual nitrites in aqueous media*, Ind. Eng. Chem. Res. 2005 nr 44, s. 8530-8534.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E.: *Kationity s chlorirujuscimi, okisitelnymi i baktericidnymi swoistwami*, Vysokomol. Soyedin. 1987 nr 29(A), s. 2346-2352.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E.: *N-monohalogeno- and N,N-dihalogeno- poly(styrene-co-divinylbenzene)sulphonamides*, Polymer Commun. 1986 nr 27, s. 286-288.
- Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E.: *Studies on a macromolecular dichloroamine – the N,N-dichloro poly (styrene-co-divinylbenzene) sulfonamide*, Angew. Makromol. Chem. 1989 nr 169, s. 119-135.
- Campbell M.M., Johnson G.: *Chloramine-T and related N-halogeno-N-metallo reagents*, Chem. Rev. 1976 nr 78, s. 65-79.
- Chattaway F.D.: *Nitrogen halogen derivatives of the sulphonamides*, J. Chem. Soc. 1905 nr 87, s. 145-171.
- Gowda H.S., Shakunthala R., Subrahmanya U.: *Redox indicators in titrations with dichloramine-T*, J. Indian Chem. Soc. 1981 nr 58, s. 567-570.
- Jacob T.J., Nair C.G.R.: *Dichloramine-T as a new oxidimetric titrant in non-aqueous and partially aqueous media*, „Talanta” 1972 nr 19, s. 347-351.
- Kociołek-Balawejder E.: *A copolymer with N-chlorosulfonamide pendant groups as oxidant for residual sulfides*, React. Funct. Polym. 2002a nr 52, s. 89-97.
- Kociołek-Balawejder E.: *A macromolecular N,N-dichlorosulfonamide as oxidant for cyanides*, Eur. Polym. J. 2000a nr 36, s. 295-302.
- Kociołek-Balawejder E.: *A macromolecular N,N-dichlorosulfonamide as oxidant for thiocyanates*, Eur. Polym. J. 2000b nr 36, s. 1137-1143.
- Kociołek-Balawejder E.: *A macromolecular N,N-dichlorosulfonamide as oxidant for residual sulfides*, Eur. Polym. J. 2002b nr 38, s. 953-959.
- Kociołek-Balawejder E.: *A macromolecular N-chlorosulfonamide as oxidant for thiocyanates*, React. Funct. Polym. 1999 nr 41, s. 227-233.
- Kociołek-Balawejder E.: *A redox copolymer having N-chlorosulfonamide groups for cyanide ion decomposition in dilute aqueous solutions*, React. Funct. Polym. 1997 nr 33, s. 159-165.
- Kociołek-Balawejder E., Żabska A.: *Organiczne małowzrostkowe i wielkocząsteczkowe N-haloaminy jako czynniki dezynfekcyjne*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2005, nr 32, s. 211-219.
- Krishnamurthy N., Pullarao Y., Satyanarayana V.: *Cacotheline as redox indicator in the volumetric determination of tin(II), titanium(III) and ascorbic acid with chloramine-T*, Fresenius Zeit. Anal. Chem. 1974 nr 272, s. 367.
- Lois I., Hollo-Sitkei E., Parkanyi L., Keresztury G., Sajo I., Besenyeyi G.: *The effect of the r_{cation}/r_{anion} ratio on the structural and chemical properties of N-chloroarenesulfonamides*, Inorg. Chim. Acta 2007 nr 360, s. 2686-2696.
- Mahadevappa D.S., Rangaswamy: *Physico-chemical properties of chloramine-T, conductometric titration of silver nitrate & mercuric chloride with chloramine-T*, Indian J. Chem. 1973 nr 11, s. 811-813.
- Mahadevappa D.S., Rangaswamy: *Physico-chemical properties of chloramine-T. Conductometric study of the interaction of chloramine-T with Cr(III), Al(III) and Fe(III) solutions*, Rev. Roum. Chim. 1977 nr 22, s. 1233-1241.
- Morris J.C., Salazar J.A., Wineman M.A.: *Equilibrium studies on N-chloro compounds. The ionization constant of N-chloro-p-toluenesulfonamide*, J. Am. Chem. Soc. 1948 nr 70, s. 2036-2041.
- Nair C.G.R., Nair V.R.: *Dichloramine-T as a new oxidimetric titrant in non-aqueous and partially aqueous media*, „Talanta” 1973 nr 20, s. 696-699.

- Ozlem Sanli-Yurudu N., Kimiran-Erdem A., Cotuk A.: *Studies on the efficacy of chlormaine-T trihydrate (N-chloro-p-toluenesulfonamide) against planktonic and sessile population of different Legionella pneumophila strains*, Int. J. Hyg. Environ.-Health 2007 nr 210, s. 147-153.
- Shanmuganathan S., Vivekanandan S., Ambujam N.L.: *Studies in N-haloarenesulphnomides & Their salts & Chloramines. Potentiometric titrations of some reductants against chloramine-T & chloramine-B*, Indian J. Chem. 1978 nr 16A, s. 782-785.
- Singh B., Sood K.C.: *Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. Oxidation with chloramine-T*, Anal. Chim. Acta 1955 nr 13, s. 301-304.
- Swamy R., Mahadevappa D.S.: *Physico-chemical properties of chloramine-T. Conductometric study of the interaction of chloramine-T with Th(IV) & Zr(IV)solutions*, Indian J. Chem. 1976 nr 14A, s. 463-465.
- Terada K., Honnami H., Kiba T.: *A new spectrophotometric method for the determination of some reducible compounds by the reduction with chromium(II) ion*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977 nr 50, s. 132-137.
- Thiemme Gowda B., D'Souza J.D., Fuess H.: *³⁵Cl NQR Spectra of Arylsulphonamides, N-chloro and N,N-dichloro arylsulphonamides*, Z. Naturforsch. 2003 nr 58A, s. 220-224.
- Yathirajan H.S., Mahadevappa D.S., Rangaswamy: *Dichloramine-B as redox titrant in non-aqueous or partially aqueous media*, „Talanta” 1979 nr 27, s. 52-54.

A REVIEW OF CHLORAMINE-T AND DICHLORAMINE-T REACTIONS WITH METAL CATIONS TO DETERMINE THE POSSIBILITY OF THEIR MACROMOLECULAR ANALOGUES APPLICATION IN WATER PURIFICATION

Summary

Reactions of chloramine-T and dichloramine-T with metal cations (for example Hg(I), Tl(I), Ag(I), Fe(II), Cr(II), Sn(II), Hg(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), As(III) Sb(III), Ti(III), Th(IV), Zr(IV)) were used in redox titration and organic synthesis. According to that fact we investigate such reactions using high molecular weight analogues of chloramine-T and dichloramine-T as heterogeneous oxidants containing active chlorine. The deironing of water is one of the most important processes where such water-insoluble oxidants can be applied. The study also found that in the course of these reactions it is possible to obtain specific polymer materials, which include dispersed iron oxide nanoparticles in their internal structure. These materials (hybrid polymers) can be used as specific adsorbents and catalysts.