

УДК 544.431.7

К.А. МАНТАШЯН, М.М. АБРААМЯН, А.Т. ДРНОЯН, А.В. ЗАПРОСЯН,
А.Р. ЕСАЯН

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОФАЗНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИДОВ МЕДИ В РЕЖИМЕ
ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ**

Показано, что хлориды меди подвергаются эффективному гетерофазному химическому превращению под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) окисления углеводородов. Установлено, что в зависимости от условий процесса, продуктами превращения безводного дихлорида меди (CuCl_2) являются: CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O и полностью восстановленная металлическая медь с различными кристаллическими структурами. Протекание процесса определяется параметрами, характеризующими радикально-цепной газофазный процесс.

Ключевые слова: хлориды меди, гетерофазное химическое превращение, режим ВЦР.

Введение. Обнаружены и изучены новые явления, экспериментальные данные и закономерности гетерофазной химической переработки безводных хлоридов меди (дихлорида CuCl_2 и монохлорида CuCl) под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) [1,2] окисления углеводородов. Полученные ранее результаты по ВЦР-превращению хлоридов меди [3–5] показали эффективность применения нового принципа осуществления гетерофазных процессов для такого класса химических соединений, как хлориды металлов, в частности хлоридов меди. Выбор данного объекта исследования обусловлен также тем, что при воздействии цепной реакции хлорирования метана на халькопирит (CuFeS_2) образуется CuCl_2 [6]. Дальнейшее превращение дихлорида меди в режиме ВЦР в целях получения металлической порошкообразной меди представляет важный практический интерес. Расширение и выявление пределов применимости метода ВЦР для соединений с различными свойствами и строением является объективной необходимостью для определения и установления общих принципов сложного механизма протекания гетерофазных процессов превращения твердофазных неорганических соединений в условиях ВЦР. Отметим, что в работах [7,8] впервые были обнаружены стабильные промежуточные продукты превращения, что свидетельствует о нетривиальном характере химических превращений и многообразии элементарных стадий в ходе осуществления сопряженных радикально-цепных гетерофазных процессов методом ВЦР. Атомы и свободные радикалы, возникающие в ходе цепной газофазной реакции, обладая высокой реакционной способностью, активно вступают в различные химические реакции с твердофазным соединением,

обеспечивая протекание гетерофазных ВЦР-процессов с высокой скоростью при пониженных температурах. Осуществляется процесс гомогенно-гетерогенного химического превращения, определяемого взаимодействием реакций, протекающих в газовой и твердой фазах.

Методика исследования. Гетерофазный процесс изучался в проточных условиях осуществления цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановой смеси в цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри образцом безводного хлорида меди определенной навески. Опыты проводились в широком диапазоне изменения определяющих параметров: температуры ($T = 290 \div 698 \text{ } ^\circ\text{C}$), времени контакта газофазной реакции (скорости потока реакционной газовой смеси) – $\tau_k = 8 \div 123 \text{ с}$, объемного соотношения углеводорода (RH) и кислорода (O_2) в исходной реагирующей газовой смеси – $\text{RH}:\text{O}_2 = \text{от } 1:1 \text{ до } 12:1$, времени экспозиции – $t = 18 \dots 195 \text{ мин}$. При проведении экспериментов учитывались некоторые физико-химические свойства дихлорида и монохлорида меди. Как известно, CuCl_2 при нагревании выше температуры плавления разлагается с выделением хлора [9]. По различным данным [9–11], для дихлорида меди $T_{\text{пл}} = 498; 596; 630 \text{ } ^\circ\text{C}$. Распад CuCl_2 по реакции $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ начинается уже при $\sim 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ [12]. А по данным [13], CuCl_2 разлагается (выделяя хлор) при $993 \text{ } ^\circ\text{C}$. При $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ теряет две молекулы воды [10,11]. По данным [9], CuCl_2 при $T > 380 \text{ } ^\circ\text{C}$ имеет упругость пара $\sim 13 \text{ Торр}$ и достигает значения $685,3 \text{ Торр}$ при $T = 516,7 \text{ } ^\circ\text{C}$. В то же время монохлорид меди CuCl плавится уже при $T_{\text{пл}} = 430 \text{ } ^\circ\text{C}$ и кипит при $T_{\text{кип}} = 1490 \text{ } ^\circ\text{C}$ [9,11]. Но, в отличие от дихлорида, монохлорид меди кипит без разложения, т.е. устойчив к распаду. При этом упругость пара CuCl (в отличие от CuCl_2) составляет $61,5 \text{ Торр}$ только при $T > 878 \text{ } ^\circ\text{C}$ и 760 Торр при $T = 1367 \text{ } ^\circ\text{C}$ [9]. В процессе проведения всех экспериментов эти факторы особо учитывались (показатели упругости пара и др.). Основываясь на перечисленных физико-химических свойствах хлоридов меди, в данной работе поставлены также опыты в две стадии (т.н. двухстадийные опыты). В первой стадии опытов этой серии экспериментов CuCl_2 подвергался воздействию цепной газофазной реакции при сравнительно низких температурах ($340 \div 355 \text{ } ^\circ\text{C}$), при которых CuCl_2 полностью переходил в более устойчивый к температурным воздействиям CuCl . Во второй стадии процесс проводился при повышенных температурах. Некоторые данные из этой серии опытов приводятся соответственно в табл. 1. Такой подход позволял проводить и изучать гетерофазный процесс превращения хлоридов меди методом ВЦР в широком диапазоне температур ($290 \div 670 \text{ } ^\circ\text{C}$). Исходный образец безводного CuCl_2 до проведения эксперимента подвергался дополнительной термообработке при $T > 150 \div 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ с целью исключения следов воды и обеспечения абсолютно безводного дихлорида меди.

Таблица 1
 Превращение SiCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , $\tau_{\text{с}}$, $\text{RH} : \text{O}_2$) и температурах
 (Обухстадийные опыты)

№ оп.	Температура, T , °С	Время экспозиции, t , мин	Время контакта, $\tau_{\text{с}}$, с	Соотношение $\text{RH} : \text{O}_2$	Масса исходного образца, г	Содержание продуктов превращения, %						Примечания
						$\text{SiCl}_2 \bullet \bullet 2\text{H}_2\text{O}^{(9)}$ (орторомбическая сингония)	SiCl (кубическая сингония)	$\text{Si}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (гексагональная сингония)	$\text{Si}(\text{OH})_2 \bullet \bullet 3\text{H}_2\text{O}^{(10)}$ (моноклинная сингония)	Si_2O (кубическая сингония)	Si (кубическая сингония)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
42	$\frac{348}{605}$	$\frac{79}{63}$	$\frac{31,7}{22,6}$	8:1	1,0004	—	88	—	5	—	7	кристалл. – 100% изменение тс и $\text{RH} : \text{O}_2$
43	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0002	—	68	—	2	—	30	существенно измен. содерж. Si кристалл. – 100%
44	$\frac{350}{500}$	$\frac{61}{121}$	$\frac{47,6}{38,3}$	5:1	1,0005	—	95	—	—	—	5	кристалл. – 100%
45	$\frac{350}{550}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{36}$	5:1	1,0002	—	97	—	—	—	3	кристалл. – 100%
46	$\frac{350}{354 \div 584}$	$\frac{61}{21}$	$\frac{47,6}{47,6 \div 34,5}$	5:1	0,3615	—	66 96	—	следы следы	—	3 3÷4	кристалл. – 70% (с)
47	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{33}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0007	—	93	4	—	—	3	кристалл. – 100% отличается от №43 t меньше в 2 раза (II стадия)
48	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0001	—	17	4	2	2	77	кристалл. – 100%
49	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	2:1	1,0005	—	9 2	—	5 3	—	86 90	кристалл. – 100%, результаты двух идентичных опытов

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
50	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{31,7}{22,6}$	2:1	1,0009	-	-	-	следы следы	3 4	67 95	кристалл. – 70% (©)
51	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{23,8}{16,95}$	2:1	1,000	-	5	-	-	следы	95	кристалл. – 100%
52	$\frac{355}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{19,04}{13,56}$	2:1	1,001	-	следы	-	-	следы	98	кристалл. – 100%
53	$\frac{340}{670}$	$\frac{90}{30}$	$\frac{19,1}{13}$	8:1	1,001	-	89	-	-	-	11	кристалл. – 100%
54	$\frac{340}{406}$	$\frac{60}{20}$	$\frac{19,4}{17,5}$	8:1	1,0049	-	100	-	-	-	-	кристалл. – 100%
55	$\frac{425}{556}$	$\frac{20}{34}$	$\frac{49}{41}$	2,67:1	4,1103	-	100	-	-	-	-	кристалл. – 100%
56	$\frac{350}{600}$	$\frac{98}{60}$	$\frac{26,2}{18,7}$	8:1	3,0002	-	90	-	-	-	10	кристалл. – 100%
57	$\frac{340}{590}$	$\frac{59}{61}$	$\frac{29,6}{20,8}$	80:1	3,0016	-	55	5	-	-	-	кристалл. – 60% спец. опыт
58	$\frac{345}{645}$	$\frac{31}{30}$	$\frac{39,6}{26,7}$	5:1	2,0024	-	60	-	-	-	40	кристалл. – 100%
59	$\frac{349}{500}$	$\frac{90}{25}$	$\frac{26,2}{24 + 18}$	8:1	2,0008	5	85	-	3	-	-	кристалл. – 93÷95%
60	$\frac{350}{698}$	$\frac{60}{61}$	$\frac{39,3}{25,2}$	5:1	2,0001	-	3 4	-	-	-	67 96	кристалл. – 70% (©)
61	$\frac{355}{649}$	$\frac{17 + 31}{25}$	$\frac{58,5}{40}$	1:1	2,0006	-	65	-	-	-	35	кристалл. – 100%

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Таблица 2
 Превращение CuCl_2 под воздействием отдельных компонент исходных газовых реагентов: углеводородов – RH (пропан-бутановая смесь); кислорода – O_2

№ оп.	Газовый реагент, RH или O_2	Температура, T, °C	Время экспозиции, t, мин	Масса исходного образца, m, г	Содержание продуктов превращения, %					Примечания
					$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(*)}$ (орторомбическая сингония)	CuCl (кубическая сингония)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (гексагональная сингония)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (моноклинная сингония)	Cu (кубическая сингония)	
8	RH	342,5	62	1,0003	12 60	- -	8 38	- -	- -	кристаллизация – 20% ©
9	RH	350	121	1,0005	-	77 96	- -	3 3	- -	кристаллизация – 80% ©
10	RH	350	69	1,0003	-	60 100	- -	- -	- -	кристаллизация – 60% ©
11	RH	350 500	61 121	1,0005	- -	93 95	следы следы	- -	-3 1	кристаллизация – 96% двухстадийный опыт
12	RH	400	42	1,0000	-	100	-	-	-	кристаллизация – 100%
13	O_2	355	41	1,9612	28 88	- -	2 12	- -	- -	кристаллизация – 30% ©

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. ©
 Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Результаты исследования и их обсуждение. Совокупность полученных новых экспериментальных данных и результаты ранее проведенных исследований свидетельствуют о глубоком превращении при воздействии цепной газофазной реакции окисления углеводородов на хлориды меди. Интенсивность протекания гетерофазного ВЦР-процесса определяется такими параметрами, характеризующими цепной газофазный процесс, как отношение $RH:O_2$ и τ_k . Установлено, что в зависимости от условий процесса, продуктами химического превращения безводного дихлорида меди ($CuCl_2$) являются: $CuCl$ (кубическая сингония), $Cu_2(OH)_3Cl$ (гексагональная и орторомбическая сингония), $Cu(OH,Cl)_2 \cdot 3H_2O$ (моноклинная сингония), Cu_2O (кубическая сингония) и полностью восстановленная медь Cu (кубическая сингония). При определенных условиях осуществления цепной реакции процесс протекает до полного превращения твердой фазы в металлическую медь. Воздействие на дихлорид меди только углеводородом не приводит к существенным превращениям (табл. 2). Сравнение результатов опытов при практически постоянных параметрах и различных составах исходной реагирующей по цепному механизму газовой смеси показывает, что эффективность ВЦР-превращения возрастает с повышением содержания кислорода в исходной смеси, при этом наиболее результативным из изученных соотношений оказывается $RH:O_2 = 2:1$ (табл. 1). В этом случае при практически тех же τ_k и t исходный твердофазный $CuCl_2$ всецело переходит в полностью восстановленную медь. Из некоторых данных видно также, что с увеличением времени экспозиции выход меди растет практически по линейному закону, а выход $CuCl$ линейно уменьшается. Эти результаты получены при $RH:O_2 = 5:1$, $\tau_k = 33,9$ с и различных t . Оценка эффективной энергии активации ($E_{эф}$) выхода меди, по данным определенных опытов (температурный интервал: $600 \div 698$ °C), приводит к величине $E_{эф} = 6,9 \div 10,22$ или $8,45 \pm 1,55$ ккал/моль. Такие же низкие эффективные энергии активации процесса были получены и в предыдущих исследованиях при восстановлении и хлорировании сульфидов и оксидов металлов методом ВЦР [1,2,14].

Некоторые аспекты радикально-цепных сопряженных процессов химического превращения хлоридов меди отражают также данные по спектрам ЭПР продуктов превращения, полученных в различных условиях (рис.). Они выявляют образование в режиме ВЦР соединений и структур с парамагнитными свойствами. ЭПР-спектр исходного $CuCl_2$ приводится на рис. а. Монохлорид меди не поглощает в широком диапазоне изменения напряженности магнитного поля. Изменение магнитного поля производилось от 3000 до 3700 G. Иначе говоря, парамагнитные свойства проявляет Cu^{+2} , а соединения Cu^{+1} не обладают этими свойствами. На рис. в приводится запись образца $CuCl$ в

магнитном поле. В этом случае в диапазоне 3000÷3700 G не фиксируется сигнал ЭПР. С другой стороны, в зависимости от степени превращения CuCl_2 (состава продуктов и степени кристаллизации), наблюдаются изменения вида спектра ЭПР и интенсивности сигнала (рис. с, d, e). Эти данные свидетельствуют о сложном характере происходящих химических и физических процессов в твердой фазе.

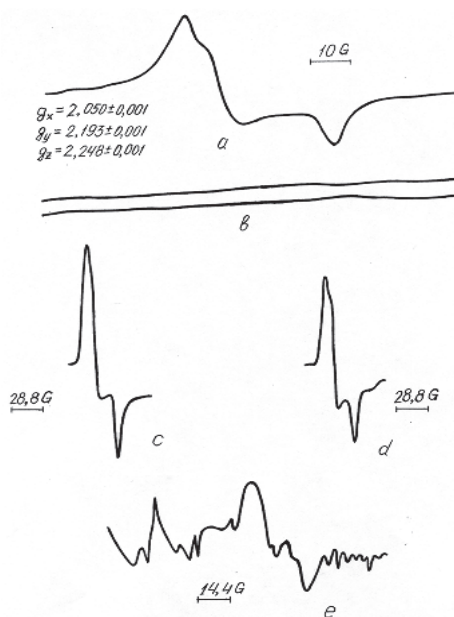


Рис. Спектры ЭПР образцов, превращенных методом ВЦР при различных условиях: а – исходный CuCl_2 ; б – CuCl ; в – обработка при $T = 340^\circ\text{C}$; $t = 90$ мин; $\text{RH}:\text{O}_2 = 8:1$; $\tau_k = 20$ с (CuCl_2 – 45%; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ – 35%; $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2$ – 20%; CuCl – (практически нет)); д – обработка при $T = 340^\circ\text{C}$; $t = 46$ мин; $\text{RH}:\text{O}_2 = 6,7:1$; $\tau_k = 104,2$ с (CuCl – 85%; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 15%); е – обработка при $T = 500^\circ\text{C}$ (во второй стадии); $t = 61$ мин; $\tau_k = 36$ с; $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$ (CuCl – 97%; Cu – 3%)

Заключение. Данные по энергиям связи и теплотам образования CuCl_2 и CuCl показывают, что они могут подвергаться превращению с участием свободных радикалов, возникающих в цепных реакциях. Полученные экспериментальные результаты ВЦР-реакций гетерофазного химического превращения хлоридов меди подтверждают этот вывод. Одновременно создаются научные основы для разработки высокоэффективных процессов переработки хлоридов и других соединений Cu в практических целях. Представляет интерес изучение физико-химических свойств полученных соединений, их структурных особенностей и химической активности. В частности, принципиально

новый подход, примененный в данной работе, может быть использован для разработки методов получения высококачественных медных порошков и монохлорида меди. Оба они, помимо других применений, используются также в качестве катализаторов и каталитических добавок. Полученные нетрадиционным методом продукты превращения CuCl_2 могут обладать иной каталитической активностью. Используя различные условия протекания процесса в режиме ВЦР, можно фактически получать химические соединения, обладающие заданными целевыми качествами. Как показано, твердофазные продукты превращения CuCl_2 под воздействием цепной газофазной реакции образуются с разной степенью кристаллизации (в том числе и в рентгеноаморфном состоянии), обладают парамагнитностью, следовательно, должны обладать различными новыми, важными физико-химическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Mantashyan A.A.** The conversion of solid inorganic compounds under the effect of gas phase chain reactions // Proceedings of 4-th International Conference of Chemical Kinetics. – Gaithersburg.- Maryland, USA, 1997. – P. 129.
2. **Mantashyan A.A.** Heterogeneous chemical transformation of inorganic compounds under the action of chain gas-phase reactions // Chemical Physics Reports. – 2001. – V.19, №11. – P. 2163-2181.
3. **Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.** Превращение хлоридов меди в условиях воздействия цепных газофазных реакций // Хим. ж. Армении. – 1998. – Т. 1, № 3-4. – С. 121-143.
4. **Манташян К., Межлумян К.** Превращение хлоридов меди в условиях воздействия цепных газофазных реакций // Годичная научная конференция ГИУА: Сб. мат. – Ер., 1999. – С. 52-53.
5. Химическое превращение солей меди под воздействием цепных реакций окисления углеводов / **К.А. Манташян, Э.М. Абрамян, Э.М. Макарян, К.Ю. Межлумян и др.** // Химическая наука Армении на пороге XXI века: Сборник тез. хим. конференции. – Ереван, 2000. – С. 175.
6. **Մանթաշյան Ա.Տ., Մանթաշյան Կ.Ս.** Գլխաի արտոնագիր №350 A2 (1997), ՀՀ, Արդ. ԱԿԲ. – 1997.- № 1(3).- էջ 36:
7. **Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д.** Химическое превращение диоксида свинца под воздействием газофазной цепной реакции окисления углеводов // Хим. ж. Армении. – 1997. – Т. 50, № 1-2. – С. 5-15.
8. **Манташян А.А., Манташян К.А.** Гетерофазный процесс химического превращения оксидов свинца под воздействием цепной газофазной реакции окисления углеводов // ДНАН Армении. – 1997. - Т. 97, № 4.- С.51-58.
9. **Фурман А.А.** Неорганические хлориды. – М.: Химия, 1980. - 208 с.
10. **Ефимов А.И.** Свойства неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1983. - 392 с.

11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. - 316 с.
12. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1992. - Т. 3.- 641 с.
13. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. - 408 с.
14. Манташян А.А. Превращение сульфидов Мо, Си, Fe и оксидов Fe и Си под воздействием цепных газофазных реакций // Кинетика и катализ. – 1997. – Т.38, №5. – С. 671-677.

**Կ.Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Մ.Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ա.Թ. ԴՆՆՈՅԱՆ,
Ա.Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ, Ա.Ր. ԵՍԱՅԱՆ**

**ՇՐԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐԻ ԱՐԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՊՂՆՁԻ
ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐԱՖԱԶ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ՈՐՈՇ ԱՍՊԵԿՏՆԵՐ**

Ցույց է տրված, որ ածխաջրածինների օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ (ՇՐԱ-մեթոդ) պղնձի քլորիդները ենթարկվում են արդյունավետ հետերաֆազ քիմիական փոխարկման: Հայտնաբերված է, որ կախված պրոցեսի պայմաններից՝ պղնձի անջուր երկքլորիդի (CuCl_2) փոխարկման արգասիքներ է հանդիսանում տարբեր բյուրեղային կառուցվածքներով՝ CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O և ամբողջովին վերականգնված մետաղական պղինձը: Պրոցեսի ընթացքը որոշվում է չափորոշիչներով, որոնք բնութագրում են ռադիկալաշղթայական գազաֆազ պրոցեսը:

Առանցքային բառեր. պղնձի քլորիդներ, հետերաֆազ քիմիական փոխարկում, ՇՐԱ-ռեժիմ:

**K.A. MANTASHYAN, M.M. ABRAHAMYAN, A.T. DRNOYAN,
A.V. ZAPROSYAN, A.R. ESAYAN**

**SOME ASPECTS OF THE PROCESS OF HETEROPHASE CHEMICAL
PROCESSING OF COPPER CHLORIDES IN THE CHAIN REACTION
EFFECT MODE**

It is shown that copper chlorides undergo an effective heterophase chemical conversion under the effect of gas-phase chain reactions (CRE-method) of hydrocarbon oxidation. Depending on the process conditions, the conversion products of anhydrous copper dichloride (CuCl_2) are: CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O and completely reduced metallic copper with different crystal structures, has been established. The course of the process is determined by the parameters characterizing the radical-chain gas-phase process.

Keywords: copper chlorides, heterophase chemical conversion, CRE-mode.