

педагогического сопровождения самоопределения студентов в процессе обучения в вузе и соответствующих критериев, т. е. процессуальную сторону решения поставленных задач); практическая (реализация разработанной программы в практике, предполагающая конкретное содержание, формы, методы, комплекс условий для эффективного формирования профессионального самоопределения студентов); и аналитическая (анализ результатов выполнения программы) [4].

Проведенное нами исследование показало, что у большинства студентов на этапе уточнения своего профессионального выбора, определения более узких профессиональных интересов (выбор специализации) наблюдается рассогласованность между ценностно-мотивационным, когнитивным и операциональным компонентами профессионального самоопределения. Это свидетельствует об актуальности проблемы профессионального самоопределения на данном этапе, необходимости организации профориентационной работы не только при поступлении (выбора профессии и учебного заведения) и трудоустройства, но и на протяжении всего периода обучения в вузе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко М. И., Кандыбович Л. А. Психология высшей школы. Минск, 1981.
2. Зеер Э. Ф., Сыманюк Э. Э. Кризисы профессионального становления личности // Психологический журнал. 1997. Том 18. № 6. С. 35-44.
3. Любимова Г. Ю. От первокурсника до выпускника: проблемы профессионального и личностного самоопределения студентов-психологов // Вестник МГУ. 2000. Сер. 14. Психология. № 1. С. 48-56.
4. Чистякова С. Н., Лернер П. С., Родичев Н. Ф., Титов Е. В. Педагогическая поддержка профессионального самоопределения старшеклассников. М., 2004.

Олег Юрьевич МИТРОШИН —
ассистент кафедры неорганической
и физической химии

Иллария Андреевна РАЗУМКОВА —
аспирант кафедры неорганической
и физической химии

УДК 544.344.015.3 (546.633'221+546.6543'221)

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ В РЯДУ СИСТЕМ

$Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$).

АННОТАЦИЯ. Экспериментально построены фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Lu$).

Phase diagrams of systems $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Lu$) are constructed experimentally.

В системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) зафиксировано образование сложных сульфидов состава $ScLnS_3$, кристаллизующихся в ромбической сингонии, пространственной группы (пр.гр.) $R\bar{3}m$ [1]. Для редкоземельных элементов окончания ряда ($Ln = Tm, Yb, Lu$) сложных сульфидов состава $ScLnS_3$ не образуется. В системе с эрбием синтезирован сложный сульфид состава Er_3ScS_6 , кристаллизующийся в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$ с параметрами решетки: $a = 1,074$ нм., $b = 1,184$ нм., $c = 0,382$ нм., $\gamma = 108,2^\circ$ [1].

В ряду $La - Lu$ происходит монотонное сближение эффективных радиусов ионов Sc^{+3} и Ln^{+3} ($r_{Sc^{+3}} = 0,0730$ нм; $r_{La^{+3}} = 0,1070$ нм; $r_{Nd^{+3}} = 0,0995$ нм; $r_{Gd^{+3}} =$

0.0938 нм $r_{Dy^{3+}} = 0.0908$ нм; $r_{Er^{3+}} = 0.0881$ нм; $r_{Tm^{3+}} = 0.0869$ нм; $r_{Lu^{3+}} = 0.0848$ нм) [2], и изменение значений электроотрицательности элементов ($\chi_{Sc} = 1.27$ [3], 1.36 [4]; $\chi_{La} = 1.27$ [3], 1.10 [4]; $\chi_{Nd} = 1.33$ [3], 1.14 [4]; $\chi_{Gd} = 1.42$ [3], 1.20 [4]; $\chi_{Dy} = 1.43$ [3], 1.22 [4]; $\chi_{Er} = 1.47$ [3], 1.24 [4]; $\chi_{Tm} = 1.58$ [3], 1.25 [4]; $\chi_{Lu} = 1.27$ [4]), что должно вызывать закономерное изменение фазовых диаграмм систем.

Цель настоящей работы состоит в построении фазовых диаграмм систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Lu$), установлении закономерностей фазовых равновесий в системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$)

Экспериментальная часть

Исходные Sc_2S_3 и Ln_2S_3 синтезированы по стандартным методикам [5] из оксидов марки «Г» в потоке сульфидирующих агентов CS_2 и H_2S при температуре 1270-1370 К в течение 20-25 ч. Литые образцы в системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ получены в открытых реакторах в парах серы, путем сплавления исходных сульфидов в графитовых тиглях, нагретых индукционным воздействием.

Образцы изучены методами рентгенофазового (РФА) (дифрактометр ДРОН-6 CoK_α — излучение, Fe — фильтр), визуально-политермического (ВПТА), микроструктурного (МСА) (микроскоп «МЕТАМ РВ22») и дюрOMETрического (ДМА) (микроскоп «ПМТ - 3М») анализов. Параметры элементарных ячеек рассчитаны по программе Powder 2 с точностью: ± 0.002 , ± 0.001 и ± 0.0001 нм для моноклинных, ромбических и кубических структур соответственно. Величина погрешности при ВПТА составляет 0.5-1 % от величины температуры, ошибки измерения микротвердости — 5-7 % от измеряемой величины. Графические построения выполнены в программе Edstate 2D, Edstate T [6]. Отжиг образцов в парах серы проводили при 1670 К в течение 0.5 ч, в вакуумированных до 0.1 Па кварцевых ампулах — при 1070 К в течение 720 ч.

Определение протяженности твердых растворов на основе фаз проводилось при изучении образцов, отожженных при температурах 1070 и 1670 К. Величину растворимости фиксировали по положению точки излома на зависимостях: состав — микротвердость, состав — параметр э. я. и появлению на дифрактограммах рефлексов второй фазы.

Результаты и их обсуждение

Для построения модели трансформации выделены следующие области фазовых равновесий: фазы $LnScS_3$ и Ln_3ScS_6 , области твердых растворов на основе простых и сложных сульфидов, координаты эвтектик, положения линий сольвуса, солидуса и ликвидуса.

Выделение типов фазовых диаграмм коррелирует с электронным строением РЗЭ и с соотношением ионных радиусов $r_{Ln^{3+}}$ и $r_{Sc^{3+}}$. По количеству образующихся в системе сложных сульфидов фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ следует разбить на четыре группы: La ($4f^05d^16s^2$) - Gd ($4f^75d^16s^1$); Tb ($4f^95d^06s^2$) - Er ($4f^{12}5d^06s^2$); Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) - Yb ($4f^{14}5d^06s^2$) и Lu ($4f^{14}5d^16s^2$). Выделение типов фазовых диаграмм подтверждает проявление внутренней периодичности в ряду РЗЭ и их соединений и коррелирует с тетрадным эффектом. Области кристаллохимической неустойчивости зафиксированы на участках Gd - Tb и Er - Tm. В каждой из групп происходит непрерывное изменение метрических параметров диаграмм.

К первой группе относятся системы $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Gd$) с образованием конгруэнтно плавящегося соединения состава $LnScS_3$, кристаллизующегося в ромбической сингонии структурного типа (пр.гр. $R\bar{3}m$).

Симбатно с изменением эффективного ионного радиуса $r(Ln^{3+})$ уменьшается параметр э.я. соединений. Термическая стабильность в ряду РЗЭ сложных сульфидов $LnScS_3$ монотонно снижается. По мере сближения ионных радиусов $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$ увеличивается протяженность твердых растворов (различие в ионных радиусах в группе систем от 32% до 22%). Изменение координат эвтектик в системах

согласуется с изменением температур плавления исходных и образующихся сульфидов. В подсистемах $Sc_2S_3 - LnScS_3$, с понижением температуры плавления фазы $LnScS_3$, состав эвтектик смещается в сторону $LnScS_3$. В подсистемах $LnScS_3 - Ln_2S_3$ на положение эвтектики влияет как изменение температуры плавления фазы $LnScS_3$, так и фазы Ln_2S_3 . Температуры плавления фаз в ряду систем закономерно понижаются. В связи с этим состав эвтектик в подсистемах $LnScS_3 - Ln_2S_3$ для РЗЭ La - Gd практически не смещается при увеличении порядкового номера лантаноида.

Ко второй группе отнесены системы $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Tb - Er$). В системах образуются два соединения состава $LnScS_3$ и Ln_3ScS_6 . Фаза $LnScS_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр.гр. $R\bar{3}m$), плавится инконгруэнтно. Фаза Ln_3ScS_6 плавится без разложения и кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/m$. В ряду РЗЭ наблюдается дальнейшее понижение термической стабильности соединения $LnScS_3$. Прямо пропорционально дальнейшему уменьшению ионного радиуса лантаноида $r_{Ln^{3+}}$ изменяется параметр э.я. соединений $LnScS_3$. Дальнейшее сближение ионных радиусов $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$ приводит к образованию протяженных областей твердых растворов (различие в ионных радиусах в данной группе принимает значения от 21% до 17%). Изменение координат эвтектик в системах согласуется с изменением температур плавления фаз.

К третьей группе отнесены системы $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Tm, Yb$). Система характеризуется наличием одной фазы Ln_3ScS_6 , кристаллизующейся в моноклинной сингонии, плавящейся конгруэнтно. В ряду $Ln = Dy - Tm$ наблюдается тенденция увеличения термической стабильности сложного сульфида. Параметры э.я. фаз Ln_3ScS_6 уменьшаются в зависимости от изменения ионного радиуса $r_{Ln^{3+}}$. На основе фаз составов с ромбической структурой, из-за сближения ионных радиусов $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$ увеличивается протяженность областей твердых растворов (различие в ионных радиусах в группе принимает значения от 16% до 15%). Вследствие снижения термодинамической стабильности соединений $LnScS_3$ ($Ln = La - Er$) фаза данного состава не образуется. Изменение координат эвтектик в системах согласуется с изменением температур плавления фаз.

К четвертой группе относится система эвтектического типа $Sc_2S_3 - Lu_2S_3$. Различие в ионных радиусах $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Lu^{3+}}$ принимает значения 14 %, что согласуется с образованием обширных областей растворимости на основе исходных фаз.

В системах образуются заметные области твердых растворов, протяженность которых зависит от структуры простых и сложных сульфидов и соотношения ионных радиусов $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$. Не зафиксировано образование заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинной структурой Ln_3ScS_6 и $\delta-Ln_2S_3$ ($Ln = Er, Tm$). Структуры относятся к катионноупорядоченным и явление изоморфизма для них малохарактерно. Протяженность твердых растворов на основе соединений $LnScS_3$, Sc_2S_3 и $\alpha-Ln_2S_3$ с ромбической структурой, $\gamma-Ln_2S_3$ с кубической увеличивается пропорционально сближению ионных радиусов $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$.

В системах зафиксирован твердый раствор на основе Sc_2S_3 , протяженность которого коррелирует с соотношением ионных радиусов $r_{Ln^{3+}}$ и $r_{Sc^{3+}}$. С уменьшением различия в ионных радиусах $r_{Ln^{3+}}$ и $r_{Sc^{3+}}$ возрастает протяженность области гомогенности, уменьшается изменение параметров э.я. для изоформульных составов из области твердого раствора. Различия в радиусах $r_{Sc^{3+}}$ и $r_{Ln^{3+}}$ и изменения параметра э. я. от Sc_2S_3 до состава 5 мол.% Ln_2S_3 равны: $r_{Gd^{3+}} = 0.0938$ нм, различие 28%, $\Delta a = 1.049$ нм; $r_{Dy^{3+}} = 0.0908$ нм, различие 22%, $\Delta a = 1.046$ нм; $r_{Er^{3+}} = 0.0881$ нм, различие 17%, $\Delta a = 1.044$ нм; $r_{Tm^{3+}} = 0.0869$ нм, различие 16 %, $\Delta a = 1.042$ нм; $r_{Lu^{3+}} = 0.0848$ нм, различие 14%, $\Delta a = 1.043$ нм. Закономерное увеличение параметров э.я. в области твердого раствора, подчиняющееся закону Вегарда, коррелирует с монотонным уменьшением микротвердости.

В системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Er$) образуется сложный сульфид $LnScS_3$, имеющий структуру ромбического типа. Соединение образуется для статистически

наиболее вероятного соотношения компонентов. С увеличением порядкового номера РЗЭ уменьшается ионный радиус лантаноидов Ln^{+3} , что приводит к закономерному уменьшению параметров элементарной ячейки соединений LnScS_3 . Температура плавления сложных сульфидов LnScS_3 в ряду La - Er монотонно уменьшается. Характер плавления изменяется с конгруэнтного $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ на инконгруэнтный $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Er}$. Соединения LnScS_3 могут быть отнесены к типу тиосолей, образованных кислотным сульфидом Sc_2S_3 и менее кислотными сульфидами Ln_2S_3 . Соотношение кислотно-основных свойств простых сульфидов установлено из сравнения электроотрицательностей скандия и лантаноидов, степени окисления элементов в сульфидах, соотношения ионных радиусов. Данные по отношению электроотрицательностей Sc и La - Lu неоднозначны. По шкале Полинга скандий наиболее электроотрицателен. По Барту электроотрицательности Sc и La соизмеримы. В изоформульных соединениях Sc_2S_3 и Ln_2S_3 катионы имеют формальный заряд 3+. Заметно меньший ионный радиус $r_{\text{Sc}^{+3}} = 0.0745$ нм позволяет заключить, что Sc_2S_3 относительно Ln_2S_3 будет проявлять кислотные свойства. Увеличение электроотрицательности лантаноидов и уменьшение ионного радиуса $r_{\text{Ln}^{+3}}$ приводит к усилению кислотности соединений Ln_2S_3 . Пошаговое сближение кислотно-основных свойств сульфидов Ln_2S_3 и Sc_2S_3 определяет уменьшение различий и устойчивости соединений LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$), что полностью согласуется с понижением температур плавления соединений, вычисленных теплот плавления и изменением характера плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный.

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Yb}$) образуются соединения состава Ln_3ScS_6 , плавящиеся конгруэнтно и кристаллизующиеся в моноклинной сингонии. Структурным аналогом соединения определена моноклинная структура фазы $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$. В ряду сульфидов Ln_2S_3 в δ -модификации кристаллизуются сульфиды для РЗЭ $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$. δ -модификация обнаружена также для Dy_2S_3 [7].

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ на основе структурнородственных фаз $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ и Ln_3ScS_6 не обнаружено образование заметных областей твердых растворов. Сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов $r_{\text{Sc}^{+3}}$ и $r_{\text{Ln}^{+3}}$ определяет возможность изоморфного замещения в структуре $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 1/3 катионов лантаноидов на скандий. Можно предположить, что меньшие по размеру ионы скандия занимают в моноклинной структуре δ -фазы определенные катионные позиции, что и приводит к образованию соединений Ln_3ScS_6 . Замена части катионов РЗЭ на скандий расширяет интервалы устойчивости структуры Ln_3ScS_6 в ряду РЗЭ: $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), а Ln_3ScS_6 ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Yb}$). Простые сульфиды $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ существуют в интервалах значений ионных радиусов $r_{\text{Dy}^{+3}} = 0.0908 - r_{\text{Tm}^{+3}} = 0.0869$ нм. Для соединений Ln_3ScS_6 интервалы значений приведенных радиусов катионов составляют: 0.0875 и 0.0863 нм. Близость полученных граничных значений радиусов позволяет заключить, что соединения $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ и Ln_3ScS_6 с подобными структурами существуют в определенных интервалах ионных радиусов.

Соединение также относится к типу тиосолей. В ряду соединений термическая стабильность соединений достаточно постоянна и особые тенденции не прослеживаются. Атомы скандия составляют 1/3 катионов. Различия в характеристиках должны быть умножены на 1/3 и заметно менее сказываются. В основном, сказывается лишь изменение параметров редкоземельных ионов.

Выводы

В ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ установлено проявление двух закономерностей, характерных для РЗЭ и их соединений. Внутренняя периодичность проявляется в выделении типов фазовых диаграмм. Смена типов фазовых диаграмм коррелирует с периодичностью заполнения 4f электронной оболочки. Монотонно изменяются параметры э.я. сульфидов, протяженности твердых растворов на их основе, температуры плавления соединений LnScS_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйнуллаев А. В., Алиев И. П. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989. С. 184.
2. Физика и химия редкоземельных элементов: справочник / Под ред. К. Гшнайнера, Л. Айринга. М.: Металлургия, 1982. 336 с.
3. Batra A., Husain M. Electronegativity scale from X-ray photoelectron spectroscopic data // Pergamon Press. 1989. V. 8. № 9. P. 1233.
4. Дж. Эмсли. Элементы: Справочник / Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
5. Бамбуров В. Г., Андреев О. В. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 676-683.
6. Сикерин С. С., Орлов П. Ю., Оленников Е. А. Математическая модель трансформации фазовых равновесий // 12 Междунар. науч. конф. Великий Новгород: НГУ, 1999. Т. 5. С. 129-131.
7. Ярембаш Я. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 260 с.

*Галина Михайловна КРИНИЦЫНА —
старший преподаватель кафедры специальной
педагогике Института педагогике,
психологии и управления*

УДК 376.36

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ ФУНКЦИЙ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ У ДЕТЕЙ СО СТЕРТОЙ ФОРМОЙ ПСЕВДОБУЛЬБАРНОЙ ДИЗАРТРИИ

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются условия формирования кинестетического и слухового контроля у дошкольников со стертой формой псевдобульбарной дизартрии. Раскрывается влияние несформированности контроля и самоконтроля на усвоение детьми языковых и речевых средств. Описаны компоненты контроля, основные показатели и оценочные критерии.

In this article the authoress opens the main points of her investigation about control and self-control at the children with breaches of speech. She distinguishes the components of control, its main indexes and criterions of appraisal too.

В настоящее время наблюдается рост речевых нарушений среди детей дошкольного возраста. Речевые расстройства составляют 50,5% от всех случаев отклоняющегося развития [1]. Самым распространенным нарушением речи является стертая форма псевдобульбарной дизартрии, которая имеет тенденцию к значительному росту и нередко сочетается с общим недоразвитием речи [2].

Причинами возникновения стертой формы псевдобульбарной дизартрии являются органические поражения центральной или периферической нервной системы в пренатальный, натальный и постнатальный периоды, вызванные острым или хроническим поражением мозга вследствие различных вредностей, инфекционных, соматических заболеваний, травм [3].

При данной речевой патологии наблюдаются стойкие фонетические нарушения, несформированность просодической стороны речи, недоразвитие лексико — грамматических средств языка. [3].

Нарушения двигательного механизма артикуляционного акта вследствие периферических параличей и парезов мышц артикуляционного аппарата, вызывают несформированность глубокой проприоцептивной чувствительности, которая яв-