

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИАГРАММ ИЗОЛИНИЙ СКАЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: raeva@wwwcom.ru

**Р**ассмотрены диаграммы изолиний скалярных свойств, связанных различными соотношениями. Показано, что множества диаграмм, основанные на векторных полях нод, не всегда совпадают с множествами диаграмм, основанных на скалярной функции свойства.  
The diagrams of scalar properties isolines corresponding to different aspect ratios are considered. It is shown that the sets of diagrams based on the vector fields of nodes do not always coincide with sets of diagrams based on the properties of a scalar function.

**Ключевые слова:** диаграмма изолиний, скалярное свойство, трехкомпонентная система, эллиптические и гиперболические точки, особые точки.

**Key words:** diagram of isolines, scalar property, ternary system, elliptic and hyperbolic points, singular points.

Диаграммы состав–скалярное свойство  $\sigma$  бинарных и многокомпонентных жидких смесей могут быть независимы или различным образом связаны друг с другом. В первом случае речь идет о таких свойствах растворов, которые используются непосредственно в физико-химическом анализе: коэффициенты преломления, плотности и пр.

Физико-химические свойства бинарных и трехкомпонентных смесей, полученные экспериментально, часто используются для расчета других скалярных величин. Опубликовано значительное число диаграмм изолиний трехкомпонентных смесей для скалярных свойств, связанных определенными соотношениями. Например, из данных по плотности  $\rho$  с учетом состава раствора  $x_i$ , молярной массы  $M_i$  и объема смеси  $V$  рассчитываются избыточные молярные объемы смесей:

$$V^E = V - \sum_{i=1}^n x_i M_i / \rho \quad [1, 2].$$

Динамическая вязкость  $\eta$  определяется из данных по кинематической вязкости  $\nu$  и плотности  $\eta = \nu \rho$  [3] и используется для расчета свободной энергии Гиббса течения вязкого потока [4, 5]:

$$\Delta G^{*E} = RT(\ln \eta V - \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i V_i).$$

Адиабатическая сжимаемость бинарных смесей  $k_s = (\rho u^2)^{-1}$  рассчитывается из экспериментальных данных по плотности и скорости звука  $u$  [6–8] и т.д.

Часто оценивают изменение скалярных величин: динамической вязкости

$$\Delta \eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i,$$

коэффициентов преломления

$$\Delta R = R - \sum_{i=1}^n x_i R_i \text{ и др. [9, 10].}$$

Топологические структуры диаграмм изолиний скалярных свойств для конкретной системы, как правило, отличаются [1, 8, 10, 11] (рис. 1).

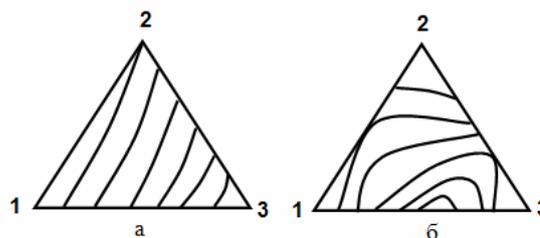


Рис. 1. Качественный вид диаграмм изолиний скалярных свойств систем: этилацетат (1) – этанол (2) –  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$  или  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (3) при 298.15 К [1, 10]:

а) плотность и динамическая вязкость  $\eta$ , б) избыточный молярный объем  $V^E$  и изменение динамической вязкости  $\Delta \eta$ ; пиперидин (1) – пиперидин (2) – вода (3) при 293.15 К [11]; а) плотность, б) кинематическая вязкость (см кв./с); 1-пропанол (1) – ацетон (2) – метанол (3) при 298.15 К [8]; а) коэффициент преломления  $n_D$ ; б) изменение коэффициента преломления  $\Delta n_D$ .

Другое множество диаграмм относится к свойствам, скалярные поля которых связаны со скалярными полями других свойств. Например, скалярные свойства в энергетической форме фундаментального уравнения

$$\Delta G = \Delta H - TS, \quad (1)$$

полученной преобразованиями Лежандра [12, 13], образуют скалярные поля относительно температуры и состава. При постоянных  $P$ ,  $T$  зависимость между ними в  $n$ -компонентных смесях определяется как

$$\text{grad}G = \text{grad}H - T \text{grad}S. \quad (2)$$

Если система идеальна, то  $\text{grad}H = 0$  и  $\text{grad}G = -T \text{grad}S$ , т.е. градиенты энергии Гиббса и энтропии равны по модулю и направлены в разные стороны, т.е. векторы-градиенты коллинеарны:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x_1} \\ \frac{\partial g}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial g}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = -T \begin{pmatrix} \frac{\partial s}{\partial x_1} \\ \frac{\partial s}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial s}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix}_{P,T} \quad (3)$$

Для избыточных термодинамических функций многокомпонентной жидкой смеси справедливо  $\text{grad}(\Delta g^E) = \text{grad}(\Delta h^E) - T \text{grad}(\Delta s^E)$ . (4)

Соответственно, для атермических растворов  $\text{grad}(\Delta g^E) = -T \text{grad}(\Delta s^E)$ . К сожалению, для трехкомпонентных систем данные, позволяющие проиллюстрировать взаимосвязь избыточных термодинамических функций (рис. 2), немногочисленны [14–16].

Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных гомогенных смесей подробно рассмотрены ранее [17].

Любое свойство скалярной природы  $\sigma$  при постоянном давлении над концентрационным симплексом трехкомпонентной системы индуцирует непрерывное стационарное скалярное поле [18, 19]. Поэтому возможно выражение скалярных свойств как в виде диаграмм изоплант [20], так и в виде совокупности траекторий, индуцированных градиентом этого свойства [19, 21]. В некоторых случаях имеется однозначное отображение поля свойства векторной природы и скалярного поля, индуцируемого градиентом. Наиболее наглядно такое соответствие между векторным полем нод и скалярным полем температур [22, 23].

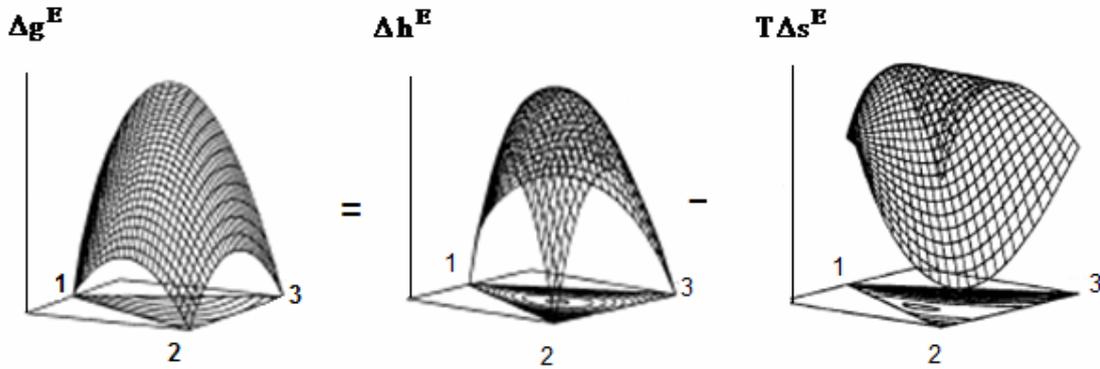


Рис. 2. Избыточные молярные термодинамические свойства системы циклогексан (1)– тетрагидрофуран (2) – этанол (3) [14].

В работе [24] приведен вывод уравнений, которые являются аналогами форм уравнения Сторонкина–Ван-дер-Ваальса [25] и отличаются от последних тем, что в них используется градиент температуры кипения жидкой фазы при постоянном давлении

$$-\Delta S^{LV} \text{grad}T = G_{ij}(\overline{Y - X}) \quad (5)$$

или градиент давления при постоянной температуре

$$\Delta V^{LV} \text{grad}P = G_{ij}(\overline{Y - X}). \quad (6)$$

Здесь  $\Delta S^{LV}$  и  $\Delta V^{LV}$  – изменение энтропии и объема при фазовом переходе бесконечно малого числа молей из жидкой фазы в паровую фазу,  $G_{ij}$  – матрица вторых производных потенциала Гиббса по составу жидкой фазы.

Функциональная матрица  $G_{ij}$  является оператором, переводящим один вектор в другой. Она симметричная и положительно определена, и, следовательно, положительны определители этой матрицы в силу устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений. Поло-

жительно определены также все миноры главной диагонали этой матрицы:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{P,T}^{(V)} > 0 \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix}_{P,T}^{(V)} > 0$$

$$g_{ii} > 0$$

Смысл уравнений (5) и (6) заключается в том, что траектории векторного поля нод и траектории (силовые линии) градиента образуют топологически подобные системы. Такое подобие можно проиллюстрировать теоремой о топологической эквивалентности [26]: если отображение  $(A): R \rightarrow R$  – линейный оператор, все собственные числа которого имеют положительную вещественную часть, тогда система:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = (A)\bar{x}, \quad x \in R^n \quad (8)$$

топологически эквивалентна стандартной системе:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = (E)\bar{x}, \quad x \in R^n. \quad (9)$$

Закон Гиббса-Коновалова в многокомпонентных смесях, математическим выражением которого являются уравнения (10) и (11), имеет более глубокий смысл топологической эквивалентности. Он заключается в следующем: если функциональный оператор положительно определен, то векторные поля, образованные общими векторами (например, вектором нодой и вектором градиента скалярной величины), топологически эквивалентны. Последнее означает:

$$\text{если } \overline{Y - X} = 0, \quad (10)$$

то  $\text{grad}T = 0$  при  $P = \text{const}$ ,

$$\text{если } \overline{Y - X} = 0, \quad (11)$$

то  $\text{grad}P = 0$  при  $T = \text{const}$ .

Например, в трехкомпонентных системах имеется однозначное соответствие между векторными полями равновесных нод жидкость-пар и скалярными полями температур (рис. 3) и, следовательно, их диаграммы реализуют одни и те же особые точки. Особой точке типа узел  $N_k$  отвечает в топографической системе эллиптическая точка  $\mathcal{E}_k$ , а седлу  $C_k$  – гиперболическая точка  $\Gamma_k$  ( $k = 1, 2, 3$  – компонентность особой точки) [18, 21]. Диаграммы изотермо-изобар моноазеотропных систем приведены в работах [18, 19, 25, 27].

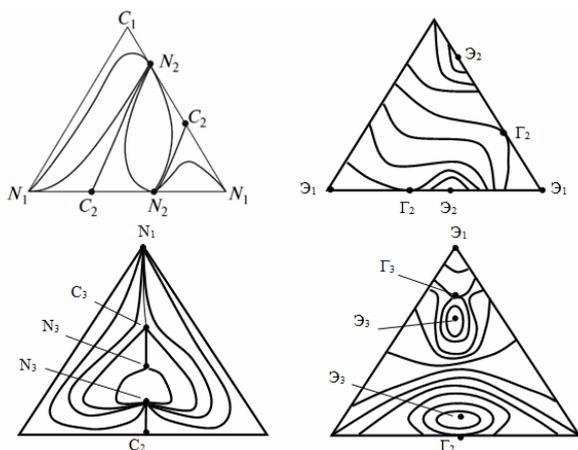


Рис. 3. Примеры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения и изотермо-изобар трехкомпонентных смесей.

Обсудим более подробно диаграммы трехкомпонентных смесей, в которых на элементе концентрационного симплекса (ребро, внутренняя область) существует одновременно несколько азеотропов, и соответственно, на диаграммах изотермо-изобар – несколько гиперболических или эллиптических точек. Принципы класси-

фикации и обозначения таких систем даны в работах [21, 28, 29].

Ю.В. Гуриков рассмотрел уравнение, которое определяет число особых точек типа узел  $N$  и седло  $C$  диаграмм траекторий открытого равновесного испарения

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2C_3 + C_2 + 2 \quad (12a)$$

и показал, что при отсутствии азеотропов в бинарных составляющих ( $N_2=0, C_2=0$ ) один трехкомпонентный азеотроп в системе существовать не может [30]. Для этого случая запишем условие (12a) в виде

$$2(N_3 - C_3) + N_1 = 2. \quad (12б)$$

Два тройных азеотропа при том же условии могут быть реализованы (рис. 4а). Согласно (12б), имеем  $2(1-1) + 2 = 2$ , причем оба азеотропа появляются в системе одновременно через стадию внутренней тангенциальной азеотропии [27].

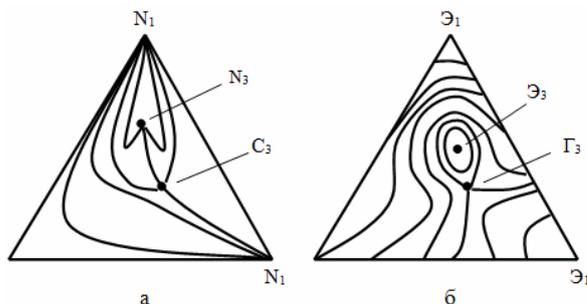


Рис. 4. Система класса 3.[0.0.0].2:  
а) фазовый портрет траекторий открытого равновесного испарения [21];  
б) диаграммы изотермо-изобар.

Существование систем с тремя трехкомпонентными азеотропами при отсутствии бинарных ( $N_2=0, C_2=0$ ) невозможно, т.к. не выполняется условие (12б):  $N_3=3, C_3=0$ ;  $N_3=0, C_3=3$  и  $N_3=1, C_3=2$ . Формально условие (12б) соблюдается в случае  $N_3=1, C_3=2$  при  $N_1=0$ :  $2(2-1) + 0 = 2$ . Однако имеем неверный ход траекторий в области вершин, выделенных тонированием (рис. 5а). В диаграмме, представленной на рис. 5б, невозможно правильно сформировать пучки траекторий во внутренних узловых точках.

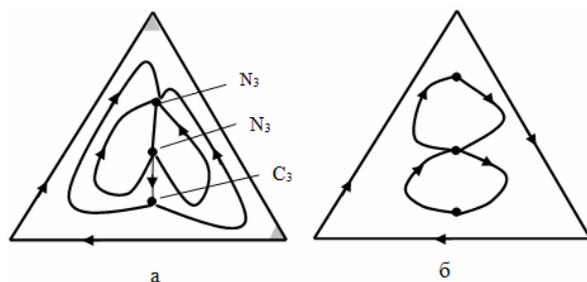


Рис. 5. Нереализуемые диаграммы.

Таким образом, можно сформулировать вывод: при отсутствии бинарных азеотропов четное число тройных азеотропов в трехкомпонентных смесях возможно, для нечетного числа такие диаграммы нереализуемы.

Данный вывод может быть получен с учетом теорем Хопфа. Согласно теореме Пуанкаре-Хопфа, которая относится к векторным полям на сфере любой размерности, алгебраическая сумма индексов особых точек не зависит от конкретного выбора векторного поля и всегда равна характеристике Эйлера [31], т.е. сумма индексов является топологическим инвариантом. Характеристика Эйлера

$$\Xi = (1 - R)(1 + (-1)^m), \quad (13)$$

зависит от двух величин: рода замкнутой поверхности  $R$  (число дыр в данной поверхности), и размерности  $m$  пространства, в котором рассматривается векторное поле. Для концентрационного треугольника поверхность в виде сферы имеет  $R=0$  и  $m=2$ , следовательно, алгебраическая сумма индексов особых точек всегда равна двум.

При этом каждая внутренняя особая точка проецируется на сферу дважды, а каждая граничная точка – один раз на экватор сферы. Граничные особые точки могут располагаться либо на ребрах, либо в вершинах треугольника. Каждая из них может быть или узлом или седлом. При переходе с плоскости концентрационного треугольника на сферу точки  $C_1$  приобретают нулевой индекс, поэтому они не входят в уравнение (12) [32].

Теорема Хопфа-Кронекера [33] оперирует многообразием с краем и предусматривает, что на границе многообразия не имеется особых точек. В этом случае алгебраическая сумма индексов особых точек не связана непосредственно с характеристикой Эйлера и зависит только от числа и типа особых точек, расположенных внутри рассматриваемого многообразия:

$$\text{sign} \theta = \sum \text{sign} i. \quad (14)$$

В общем случае выражения (13) и (14) не совпадают, их идентичность возможна только в частных случаях.

В работе [26] многообразии с краем рассматривается как остров в океане. Уровень океана можно рассматривать как нулевую отметку и границу, вдоль которой нет ни одной особой точки. Разместим изолинии (или линии уровня) и обозначим траектории, образованные градиентом, в каждой точке соответствующие определенной изолинии. В итоге получим совокупность траекторий. Если рассматривать этот «остров» как некоторое многообразие с краем (рис. 6), то индекс его, согласно (14) равен  $-1 + 1 = 0$ .

Граница концентрационного симплекса, совпадающая с какой-то крайней изолинией пред-

полагает, что все три вещества, взятые в чистом виде, имеют в выбранных условиях одинаковое свойство. Последнее для диаграмм открытого равновесного испарения при условии  $N_2=0, C_2=0$  на практике неосуществимо. Можно допустить лишь гипотетический случай: для трех компонентов реализуется тройная точка Банкрофта ( $T^b, P^b$ ). В этом случае в каждой из бинарных составляющих при  $T^b$  давление не зависит от состава и равно постоянной величине  $P^b$ . Если допустить, что все бинарные смеси оказываются идеальными, то относительно этих свойств реализуется условие  $N_2=0, C_2=0$  и система подчиняется условию (12б).

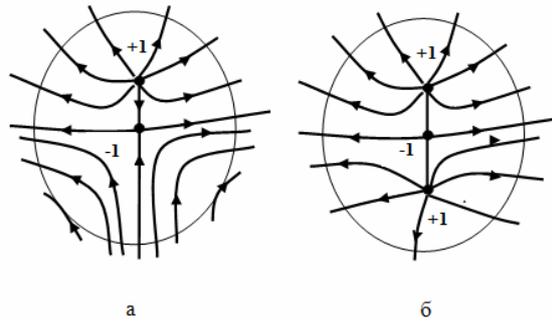


Рис. 6. Определение индекса многообразия с краем.

В общем случае для скалярного свойства  $\sigma$ , связанного с иным векторным полем, возможно существование трех внутренних особых точек при отсутствии бинарных. В работе [22] приведено уравнение для подсчета числа диаграмм состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей с несколькими особыми точками на элементе концентрационного треугольника ( $\mathcal{E}_k, \Gamma_k, k=2, 3$ ). Класс  $3.[0.0.0].3$  включает единственную диаграмму, в которой при отсутствии бинарных особых точек ( $\mathcal{E}_2=0, \Gamma_2=0$ ) существуют три внутренние особые точки:  $\mathcal{E}_3=2, \Gamma_3=1$  (рис. 7). В работе [26] приведен пример многообразия с краем (рис. 7). Как частный случай такого многообразия можно рассматривать остров в океане со сложным рельефом. Однако в этом случае индекс граничного многообразия равен нулю в каждой точке. Отметим, что значения  $\sigma$  для эллиптических точек  $\mathcal{E}_3$  должны быть одинаковы.

В общем случае, множества диаграмм, основанных на векторном поле нод, не всегда совпадают с множествами диаграмм, основанных на скалярном поле свойства  $\sigma$ . Это происходит потому, что нет аналога закона Гиббса-Коновалова, который можно было бы применить к сопряженным векторным и скалярным свойствам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785а).*

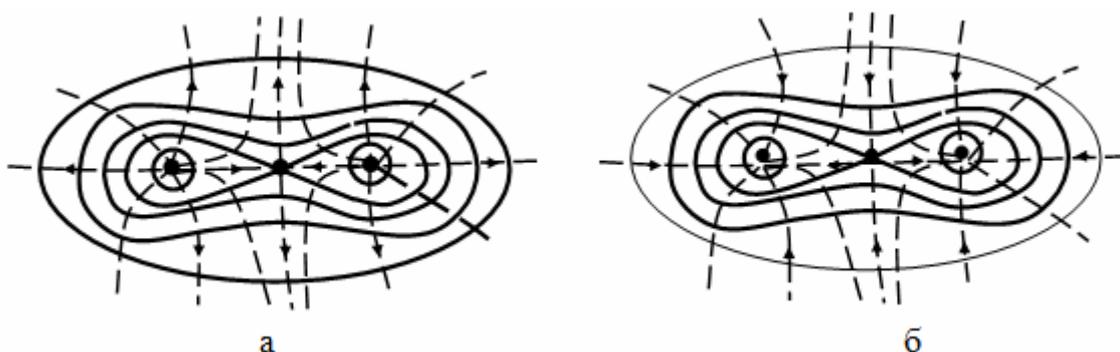


Рис. 7. Многообразие с краем [19]:

- а) максимальные значения скалярного свойства в эллиптических точках;  
б) минимальные значения скалярного свойства в эллиптических точках.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate, ethanol, and 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. P. 1022–1028.
2. Matos J.S., Trenzado J.L., Romano E., Caro M.N., Pérez M.E. Excess molar volumes of (methyl ethanoate – 1-chlorooctane – *n*-alkane) ternary mixtures and their constituent binaries at 25°C // *J. Solution Chem.* 2001. V. 30. № 3. P. 263–279.
3. Mosteiro L., Mariano A.B., Casás L.V., Piñeiro M. M., Legido J.L. Analysis of surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. C. 1056–1062.
4. Jalal Basiri Parsa, Mahboobeh Faraji. Volumetric properties and viscosities of the 2-pyrrolidone+1,2-propanediol+water ternary system and its binary constituents at T=313.15 K // *J. Mol. Liquids*. 2009. V. 144. № 1-2. P. 102–107.
5. Gardas R.L., Oswal S. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-propanol, triethylamine or tri-*n*-butylamine and cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by ERAS model // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 479. № 1. C. 17–27.
6. Gokhan Savaroglu, Derya Tasagal, Ertunc Aral. Excess molar isentropic compressibilities, excess molar volumes, and excess sound speeds of the 1-propanol+diethyl ether+1-octanol ternary mixture and constituent binary mixtures at 298.15 K // *Int. J. Thermophysics*. 2007. V. 28. № 1. P. 245–258.
7. Sharma V.K., Kumar S. Excess isentropic compressibilities for 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + water + formamide or N,N-dimethylformamide ternary mixtures at 308.15 K // *J. Solution Chem.* 2005. V. 34. № 6. P. 713–730.
8. Gómez-Díaz D., Navaza J. M., Sanjurjo B. Densities, viscosities, surface tensions, and speeds of sound of aqueous solutions of piperidine + pyrrolidine + water // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. № 5. P. 1996–1999.
9. Mariano A., Postigo M., González-Salgado D., Romaní L. Densities, speeds of sound, and refractive indices of the ternary mixtures (toluene + methyl acetate + butyl acetate) and (toluene + methyl acetate + methyl heptanoate) at 298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007. V. 39. № 2. P. 218–224.
10. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physico-chemical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate + ethanol +1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and atmospheric pressure // *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. № 3. P. 371–383.
11. Iglesias M., Orge B., Tojo J. Densities and refractive indices for acetone+methanol+1-propanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. № 2. C. 218–221.
12. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. 296 с.
13. Серафимов Л.А. Преобразование Лежандра и его роль в химической термодинамике // *Ученые записки МИТХТ*. 2001. № 3. С. 4–12.
14. Conti G., Gianni P., Lepori L., Matteoli E. Excess thermodynamic properties of asymmetric multicomponent mixtures: Predictive models and microscopic insight for the system ethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane at 25°C // *Pure & Appl. Chem.* 1998. V. 67. № 11. P. 1849–1854.
15. Matteoli E., Gianni P., Lepori L. Excess Gibbs energies of the ternary system 2-methoxyethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane and other relevant binaries at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. № 12. C. 5441–5448.

16. Капоровский Л.М. Термодинамика процессов смешения и фазовые равновесия в системах углеводороды – полярные растворители: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1987. 24 с.
17. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 49–58.
18. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1969. 373 с.
19. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid–vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematical methods in contemporary chemistry. Chapter 10. – Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–602.
20. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав свойство многокомпонентных смесей. Физико-химические основы ректификации // Труды МИТХТ / Под ред. С.В. Львова. – М.: МИТХТ, 1970. С. 5–21.
21. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
22. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
23. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Закономерности отображения векторного поля нод жидкость – пар на поле градиентов температур (давлений) в многофазных системах // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 6. С. 622–628.
24. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. 448 с.
25. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
26. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. – М.: Наука, 1971. 240 с.
27. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
28. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
29. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Классификация диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 267–277.
30. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм равновесия жидкость–пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. 1956. Т. 32. № 9. С. 1980–1996.
31. Милнор Дж., Уоллес А. Дифференциальная топология. Начальный курс. – М.: Мир, 1972. 280 с.
32. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. XII. Различные формы обобщенного правила азеотропии // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3022–3026.
33. Hopf H. Vektorfelder in n-dimensionalen Mannigfaltigkeiten // Math. Ann. 1926. B. 96. S. 225–250.