

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

## 铝基离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的热力学性质

佟 静<sup>1,2</sup> 张庆国<sup>2,3</sup> 洪 梅<sup>1</sup> 杨家振<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; <sup>2</sup> 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; <sup>3</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 在高纯氩气氛下, 直接将摩尔比为 1:1 的高纯无水 AlCl<sub>3</sub> 和 BMIC(氯化 1-甲基-3-丁基咪唑)搅拌混合, 得到一种无色透明的离子液体 BMIAICl<sub>4</sub>. 在 278.2~343.2 K 范围内, 用最大气泡法测定了 BMIAICl<sub>4</sub> 的表面张力, 用 Westphal 天平法测定了该离子液体的密度; 利用 Glasser 经验方程讨论了该离子液体的热力学性质, 并与其他离子液体作了比较. 根据空隙模型计算了 BMIAICl<sub>4</sub> 离子液体的恒压热膨胀系数, 与本文实验值基本一致, 说明空隙模型具有一定的合理性.

**关键词:** 离子液体, 密度, 表面张力, AlCl<sub>3</sub>, 空隙模型, Glasser 理论

**中图分类号:** O642

## Thermodynamic Properties of Ionic Liquid BMIAICl<sub>4</sub>

TONG, Jing<sup>1,2</sup> ZHANG, Qing-Guo<sup>2,3</sup> HONG, Mei<sup>1</sup> YANG, Jia-Zhen<sup>1\*</sup><sup>1</sup>College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China; <sup>2</sup>The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, P. R. China; <sup>3</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China

**Abstract** An ionic liquid (IL) has been prepared by directly mixing AlCl<sub>3</sub> and 1-methyl-3-butylimidazolium chloride (BMIC) with molar ratio 1/1 under dry argon atmosphere. The densities and surface tensions of the pure IL were determined in the temperature range of (278.2±0.1) to (343.2±0.1) K. The properties for the ionic liquid were discussed in terms of Glasser's empirical model. The values of volume of anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> were obtained. The mean contribution of per methylene(CH<sub>2</sub>) group to standard entropy of the IL is 35.2 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> and is in good agreement with contribution of 35.1 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> from [C<sub>n</sub>-min][NTF<sub>2</sub>]. The crystal energy of the IL is much lower than that of ionic solids, which is the main reason for the liquid state of the IL at room temperature. In addition, the interstice model was applied to calculate the thermal expansion coefficient of the IL, and the result agrees reasonably with the experimental value.

**Keywords:** Ionic liquid, Density, Surface tension, AlCl<sub>3</sub>, Interstice model, Glasser's theory

自从 Wilkes 等人<sup>[1]</sup>合成了对空气和水都稳定的离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 以来, 离子液体(IL)作为新型“绿色”反应介质和功能材料受到科学界和工业界的广泛关注, 并正在成为多学科交叉的前沿研究领域之一<sup>[2]</sup>. 虽然最早被发现且被广泛研究和使用的铝基离子液体有对空气和水不稳定的缺点, 但在电沉积制备半导体材料和纳米材料中仍有重要应用<sup>[3]</sup>. 我们曾经利用 Glasser 经验方程<sup>[4]</sup>和空隙模型<sup>[5]</sup>, 讨论了对空气和水稳定的离子液体的热力学性质<sup>[6]</sup>, 得

到较好的结果. 作为前期研究工作的继续<sup>[7]</sup>, 用 AlCl<sub>3</sub> 和 BMIC(氯化 1-甲基-3-丁基咪唑)合成了离子液体 BMIAICl<sub>4</sub>, 在 278.2~343.2 K 范围内, 用最大气泡法测定了 BMIAICl<sub>4</sub> 的表面张力, 用 Westphal 天平法测定了该离子液体的密度; 本文目的是检验 Glasser 经验方程和空隙模型对铝基离子液体的适用性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

Received: June 1, 2005; Revised: August 22, 2005. \*Correspondent, E-mail: jzyanglnu@yahoo.com.cn; Tel: 024-86814524.

国家自然科学基金(20473036)和辽宁省教育厅(2004C066)资助项目

表 1 在 278.2~343.2 K 范围内离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的密度  $\rho$  和表面张力  $\gamma$ Table 1 The values of surface tension ( $\gamma$ ) and density ( $\rho$ ) of the ionic liquid BMIAICl<sub>4</sub>

$T / K$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})^{[10]}$	$10^3\gamma / (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$T / K$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})^{[10]}$	$10^3\gamma / (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
278.2	1.2533	1.2532	47.0	313.2	1.2268	1.2265	44.9
283.2	1.2496	1.2494	46.7	318.2	1.2230	1.2227	44.7
288.2	1.2455	1.2456	46.2	323.2	1.2190	1.2189	44.4
293.2	1.2420	1.2418	45.9	328.2	1.2152	1.2151	44.2
298.2	1.2381	1.2380	45.6	333.2	1.2112	1.2113	43.8
303.2	1.2344	1.2342	45.5	338.2	1.2076	1.2075	43.5
308.2	1.2307	1.2304	45.2	343.2	1.2038	1.2038	43.1

AlCl<sub>3</sub> 是 Aldrich 试剂,纯度为 99.99%;乙腈和乙酸乙酯为天津天河化学试剂厂生产的 AR 级试剂,在干燥管保护下分别蒸馏提纯;N-甲基咪唑和氯代正丁烷用标准方法精制,所有纯化后的试剂都放在干燥器中备用.二次去离子水经亚沸提纯器提纯两次作为校准仪器的基准,其电导率为(0.8~1.2) $\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

### 1.2 中间体 BMIC 的合成<sup>[8]</sup>

将体积比 4:1 的氯代正丁烷和 N-甲基咪唑加热回流 48 h,用蒸馏法除去过量的氯代正丁烷,粗产品用乙酸乙酯/乙腈(体积比 2:1)混合溶剂重结晶 3 次,得到中间体 BMIC 的白色结晶,减压干燥,测得熔点为 340~342 K,与文献值一致,<sup>1</sup>H NMR 谱中没有杂质峰<sup>[8]</sup>.将制备的样品放在保干器中备用.

### 1.3 离子液体的合成和性质测定

所有和室温离子液体接触的玻璃器皿事先都用稀硝酸洗过,用二次蒸馏水冲洗,在烘箱中干燥后,放在保干器中备用.在高纯氩气氛的干燥手套箱内,搅拌下慢慢将等摩尔的 AlCl<sub>3</sub> 加入到 BMIC 中,得到无色透明的离子液体.其反应为 AlCl<sub>3</sub>+BMIC $\rightarrow$ BMIAICl<sub>4</sub>.将盛有 BMIAICl<sub>4</sub> 离子液体并安装了温度计的带夹套的测量瓶放在磁力搅拌器上.用重庆万达公司生产的恒温浴槽控制温度,通常 30 min 即可达到热平衡,控温精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$ .用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的 PZ-A-5 型液体 Westphal 天平,在 278.2~343.2 K 范围内,间隔 5 K 测量了离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的密度.强力搅拌达到热平衡后,开始每隔 10 min 测量一次密度,连续 3 次测量之偏差不超过 $\pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .为了校准韦氏密度天平,先测量了二次去离子水的密度,其结果与文献值<sup>[9]</sup>很好一致.用南京桑力电子设备厂生产的最大气泡法表面张力组合实验仪,在 278.2~343.2 K 范围内,测定水在空气和氩气中的表面张力,没有发

现显著差别,与文献值<sup>[9]</sup>偏差在  $0.1\times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  之内.然后在干燥的氩气氛的手套箱中测定了纯离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的表面张力.

## 2 结果和讨论

将测定的离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的密度  $\rho$  和表面张力  $\gamma$  数据列入表 1 中,表 1 中每个数据都是 3 次测量的平均值.从表 1 可见,本实验测定的密度值与文献<sup>[10]</sup>在实验误差范围内很好一致(本文和文献<sup>[10]</sup>都是用相同的方法合成了该离子液体).

### 2.1 离子液体的体积性质

将实验得到的  $\ln\rho$  对  $(T-298.2)$  作线性拟合(式中  $T$  为热力学温度)(见图 1),得到经验方程:

$$\ln\rho=0.21355-6.21\times 10^{-4}(T-298.2) \quad (1)$$

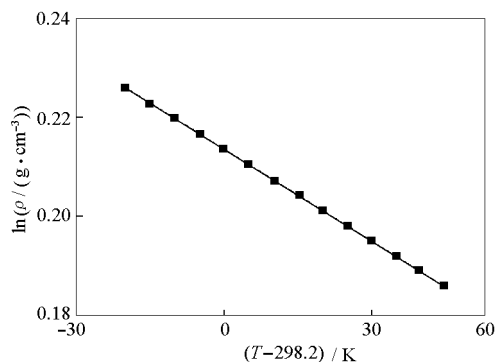
相关系数为 0.9999,标准偏差为  $1.6\times 10^{-4}$ .根据恒压热膨胀系数  $\alpha$  定义:

$$\alpha\equiv(1/V)(\partial V/\partial T)_p=-(\partial \ln\rho/\partial T)_p \quad (2)$$

方程(1)斜率的负值即是离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的热膨胀系数  $\alpha=6.21\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .在离子液体中,正离子与负离子的体积加和  $V_m$  为

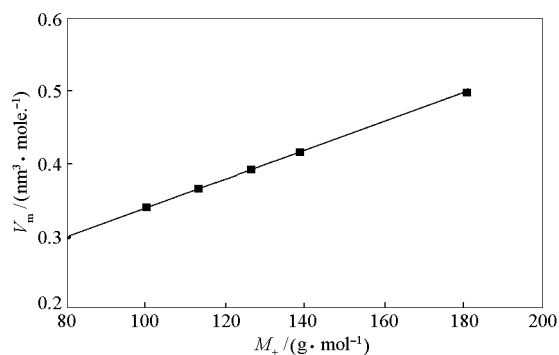
$$V_m=M/(N\cdot\rho) \quad (3)$$

式中  $M$  是 BMIAICl<sub>4</sub> 的摩尔质量( $308.0135 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

图 1  $\ln\rho$  对  $(T-298.2)$  作图Fig.1 Plot of  $\ln\rho$  vs  $(T-298.2)$

$N$  是 Avogadro 常数. 从这个公式可得到在 298.2 K 下 BMIAI<sub>4</sub> 的  $V_m$  是  $0.4130 \text{ nm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ . Fannin 等<sup>[10]</sup> 测定了一系列铝基离子液体同系物的密度, 将利用方程(3)计算得到的 298.2 K 离子液体的  $V_m$  列于表 2 中.

从表 2 中数据还可得出,  $V_m$  和正离子的摩尔质量  $M_+$  成很好的线性关系(见图 2). 将表 2 中离子液体  $V_m$  值对正离子的摩尔质量  $M_+$  作线性拟合, 相关系数为 0.9999, 其截距为  $0.1382 \text{ nm}^3$ , 可将截距看作负离子  $\text{AlCl}_4^-$  的体积, 进而得到负离子  $\text{AlCl}_4^-$  的离子半径  $r(\text{AlCl}_4^-) = 0.321 \text{ nm}$ . 利用  $\text{AlCl}_4^-$  的体积可以得到表 2 中所有正离子的体积和离子半径, 并将这些结果也列入表 2 中. 作者注意到了 Jenkins 等<sup>[11]</sup> 关于  $\text{AlCl}_4^-$  的离子体积为  $0.156 \text{ nm}^3$  的报道. 然而, 他们是根据碱金属正离子的 Goldschmidt 半径计算其球形体积, 然后从分子体积减去正离子的球形体积而得到负离子体积. 这种方法得到的负离子体积中包括了所有空隙. 这就不难理解 Jenkins 等人得到的  $\text{AlCl}_4^-$  离子体积必然要比本文得到的数值大一些. 利用表 2 中各个离子液体的  $V_m$  值对正离子的烷基碳原子数作线性拟合(见图 3), 相关系数为 0.9998, 其

图 2  $V_m$  对  $M_+$  作图Fig.2 Plot of  $V_m$  vs  $M_+$ 

斜率为  $0.0278 \text{ nm}^3$ , 可将它看作每个次甲基对体积的贡献, 其值与 Glasser<sup>[4]</sup> 指出的在正脂肪醇中每个次甲基的贡献  $0.0280 \text{ nm}^3$  很好一致.

利用  $V_m$  值可根据 Glasser 经验方程<sup>[4]</sup>:

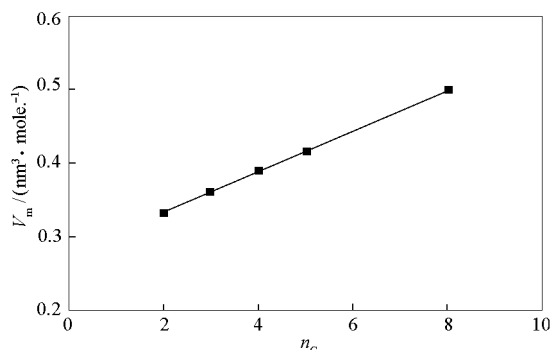
$$S^0 = 1246.5 V_m + 29.5 \quad (4)$$

计算离子液体的标准熵  $S^0$ , 其结果也都列入表 2 中. 将表 2 的标准熵对离子液体正离子的烷基碳原子数作线性拟合(见图 4), 相关系数 0.9998, 拟合得到的斜率  $35.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  是每摩尔次甲基( $\text{CH}_2$ )对标准熵的贡献, 这个数值与 Glasser<sup>[4]</sup> 从  $[\text{C}_n\text{-min}][\text{NTf}_2]$  离

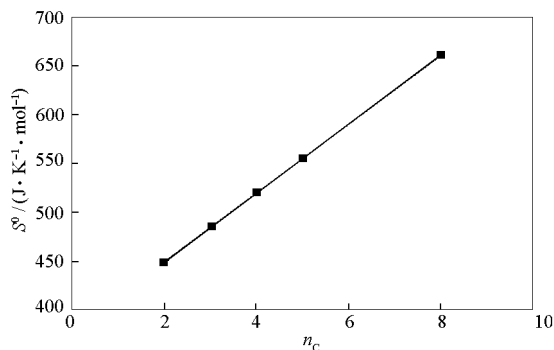
表 2 298.2 K 时铝基离子液体同系物正离子与负离子的体积加和  $V_m$  值Table 2 The values of molecular volume of ionic liquids based on aluminum ( $V_m$ ) at 298.2 K

Ionic liquid	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_+ / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ <sup>[10]</sup>	$V_m / (\text{nm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$	$V_+ / \text{nm}^3$	$r_+ / \text{nm}$	$S^0 / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
MMIAI <sub>4</sub>	266.0	97.2	1.3289	0.3324	0.1942	0.359	449.8
EMIAI <sub>4</sub>	280.0	111.2	1.2941	0.3593	0.2211	0.375	483.8
PrMIAI <sub>4</sub>	294.0	125.2	1.2624	0.3867	0.2485	0.390	518.5
BMIAI <sub>4</sub>	308.1	139.2	1.2380	0.4133	0.2751	0.403	552.1
BBIAI <sub>4</sub>	350.1	181.2	1.1643	0.4993	0.3611	0.442	660.9

MMIAI<sub>4</sub>: 1-methyl-3-methylimidazolium chloroaluminate, EMIAI<sub>4</sub>: 1-methyl-3-ethylimidazolium chloroaluminate, PrMIAI<sub>4</sub>: 1-methyl-3-propylimidazolium chloroaluminate, BMIAI<sub>4</sub>: 1-methyl-3-butylimidazolium chloroaluminate, BBIAI<sub>4</sub>: 1-butyl-3-butylimidazolium chloroaluminate;  $M$ : molar mass,  $M_+$ : molar mass of cation,  $V_+$ : the volume of cation;  $r_+$ : the radii of cation

图 3  $V_m$  对  $n_c$  作图Fig.3 Plot of  $V_m$  vs  $n_c$ 

$n_c$ : the carbon number of alkyl of cation

图 4  $S^0$  对  $n_c$  作图Fig.4 Plot of  $S^0$  vs  $n_c$ 

$n_c$ : the carbon number of alkyl of cation

子液体得到的每摩尔次甲基(CH<sub>2</sub>)对标准熵的贡献 35.1 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> 是一致的。

## 2.2 离子液体的表面性质

一般说来, 离子液体的表面张力  $\gamma$  随温度升高而减小, 两者关系可由 Eötvös 方程<sup>[12]</sup>表示:

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T) \quad (5)$$

式中,  $V$  是离子液体的摩尔体积,  $T_c$  是临界温度,  $k$  为经验常数. 将  $\gamma$  和  $V^{2/3}$  的乘积对温度  $T$  做线性拟合(见图 5), 相关系数为 0.99, 斜率的负值为常数  $k = 1.52 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . 大多数有机液体的  $k$  值<sup>[12]</sup> 约为  $2.1 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 然而极性很大的熔盐的  $k$  值<sup>[12]</sup> 都比较小, 例如 NaCl<sup>[12]</sup> 的  $k = 0.4 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . 这意味着离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的极性介于熔盐和有机液体中间。

将测定的离子液体的表面张力  $\gamma$  数值对  $(T - 298.2)$  作线性拟合得一直线(见图 6), 相关系数为 0.998, 其斜率的负值即为在 298.2 K 下离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的表面熵  $S_a = -(\partial\gamma / \partial T)_p = 56.77 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , 进而得到离子液体的表面能  $E_a = \gamma - T(\partial\gamma / \partial T)_p = 62.56 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . 与通常的熔盐相比(例如, NaNO<sub>3</sub> 的熔盐表面能为  $E_a = 146 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ), 离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的表面能要小许多, 与有机溶剂的表面能差不多(例如, 苯的表面能为  $67 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , 正辛烷表面能为  $51.1 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ )<sup>[12]</sup>. 液态物质表面能的大小取决于其固态的晶格能, 利用 Glasser 计算晶格能经验方程<sup>[4]</sup>, 可得到 BMIAICl<sub>4</sub> 的晶格能  $U_{\text{pot}} = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与晶格能最小的 CsI 的  $U_{\text{pot}} = 602.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相比<sup>[13]</sup>, BMIAICl<sub>4</sub> 的晶格能也还是小了许多. 具有较小晶格能是离子液体在室温下能以液态形式存在的一个主要原因。

## 2.3 离子液体的空隙模型

Yang 等<sup>[5]</sup> 根据离子液体固有的特点提出了空隙模型:(1)由于离子液体的正、负离子尺寸都很大, 而

且还极不对称, 在微观上很难做密堆积, 即正、负离子之间必然形成空隙, 对于 1-1 价的离子液体, 空隙数目为  $2N$ ; (2)空隙随着离子热运动而漂移, 若把空隙的漂移也看作微粒运动, 可用三个位置坐标和三个动量坐标描述; (3)空隙在漂移过程中只能压缩和膨胀而不会消失, 把空隙的收缩和膨胀称为呼吸运动, 呼吸运动可用一个位置坐标和一个动量坐标来描述; (4)为了便于计算, 把空隙看作气泡. 在空隙模型基础上应用统计热力学推导出了平均空隙体积  $v$  的公式:

$$v = 0.6791(k_b T / \gamma)^{3/2} \quad (6)$$

式中,  $k_b$  是 Boltzmann 常数. 按照方程(6)计算得到离子液体 BMIAICl<sub>4</sub> 的  $v = 18.40 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ , 空隙的总体积  $\Sigma v = 2Nv = 22.16 \text{ cm}^3$ , 空隙率近似为 9%, 与离子固体融化时体积增大 10%~15% 相比, 还是很接近的。

离子液体的体积  $V$  可看作由其固有体积  $V_i$  和空隙总体积  $\Sigma v = 2Nv$  组成:

$$V = V_i + 2Nv \quad (7)$$

假设当温度升高体积膨胀时, 离子液体的固有体积  $V_i$  不变, 只有空隙膨胀, 根据空隙模型可以推导出离子液体热膨胀系数  $\alpha$  的计算公式:

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p = (3/2)(2Nv / VT) = 3Nv / VT \quad (8)$$

在 298.2 K 下利用方程(8)计算得到  $\alpha(\text{calc.}) = 4.48 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , 与实验值  $\alpha(\text{exp.}) = 6.21 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  相比, 数量级一致. 作者把空隙模型应用到其它离子液体上, 也得到了很好的效果. 例如, 离子液体 EMIES<sup>[5]</sup> 的  $\alpha(\text{exp.}) = 5.37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , 用空隙模型计算值  $\alpha(\text{calc.}) = 5.24 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ; 离子液体 BMIFeCl<sub>4</sub><sup>[4]</sup> 的  $\alpha(\text{exp.}) = 4.73 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha(\text{calc.}) = 4.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . 两个体系的计算值和实验值的偏差都在 10% 之内, 这说明空隙模型有一定的合理性。

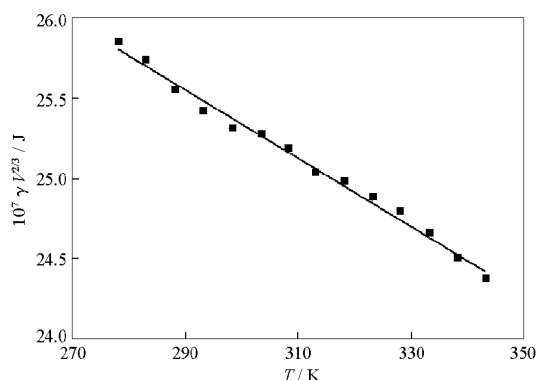


图 5  $\gamma V^{2/3}$  对  $T$  作图

Fig.5 Plot of  $\gamma V^{2/3}$  vs  $T$

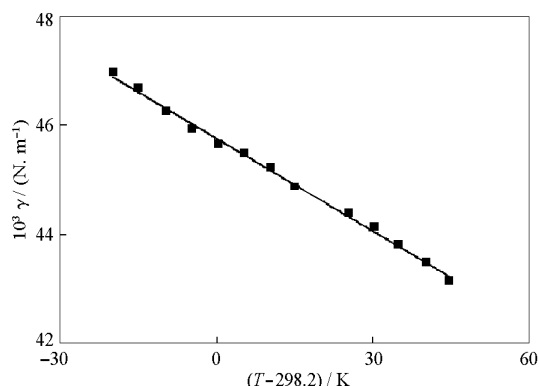


图 6  $\gamma$  对  $(T-298.2)$  作图

Fig.6 Plot of  $\gamma$  vs  $(T-298.2)$

## References

- 1 Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**: 965
- 2 Rogers, R. D.; Seddon K.S. *Ionic liquids Industrial applications for green chemistry*. Washington DC: ACS, ACS Symposium Series 818, **2002**: 123
- 3 Endres, F. *ChemPhysChem*, **2002**, **3**: 144
- 4 Glasser, L. *Thermochim. Acta*, **2004**, **421**: 87
- 5 Yang, J. Z.; Lu, X. M.; Gui, J. S.; Xu, W. G. *Green Chem.*, **2004**, **6**: 541
- 6 Yang, J. Z.; Gui, J. S.; Lu, X. M.; Zhang, Q. G.; Li, H. W. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**: 577 [杨家振, 桂金松, 吕兴梅, 张庆国, 李华为. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2005**, **63**: 577]
- 7 Zhang, Z. H.; Guan, W.; Yang, J. Z.; Tan, Z. C.; Sun, L. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**: 1469 [张志恒, 关伟, 杨家振, 谭志诚, 孙立贤. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**: 1469]
- 8 Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**: 1263
- 9 Lide, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 82nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001-2002
- 10 Fannin, Jr. A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 2614
- 11 Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.; Passmore, J.; Glasser, L. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 3609
- 12 Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. 3rd ed. New York: John-Wiley, 1976: 57
- 13 Huang, Z. Q. *The introduction of electrolyte solution theory*. Beijing: Science Press, 1983: 98 [黄子卿. 电解质溶液理论导论 (修订版). 北京: 科学出版社, 1983: 98]
- 14 Zhang, Q. G.; Yang, J. Z.; Lu, X. M.; Gui, J. S.; Huang, M. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, **226**: 207