

Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen

F. T. Madsen und G. Kahr

Institut für Geotechnik, Tonmineralogisches Labor, Sonneggstr. 5, ETH-Zentrum,
CH-8092 Zürich

1. Einleitung

Bei der Bearbeitung umweltgeotechnischer Projekte, wie beispielsweise der Evaluation von Material für mineralische Deponiebarrieren, spielt die tonmineralogische Zusammensetzung des Materials eine große Rolle. Speziell der Bestand an quellfähigen Tonmineralien ist von Bedeutung. Die Bestimmung des Anteils an quellfähigen Tonmineralien wird oft über die Ermittlung der spezifischen äußeren und inneren Oberfläche (SSA) des Materials durchgeführt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Tonen durch Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten ist aber mit einigen Einschränkungen und Unsicherheiten behaftet. So kann mit der Adsorption von unpolaren Gasen, wie beispielsweise Stickstoff, nur die äußere Oberfläche von Tonen gemessen werden. Die innere Oberfläche - die für Wasser oder andere polare Moleküle zugänglichen Zwischenschichträume von quellfähigen Tonen - wird nicht erfaßt, da die unpolaren Gasmoleküle nicht in die aufweitbaren Zwischenschichträume eindringen können. Für Tonminerale ohne aufweitbare Zwischenschichten werden mit der Adsorption von unpolaren Gasen gute Ergebnisse der Oberflächenwerte erzielt. Zur Messung der inneren und äußeren Oberfläche von quellfähigen Tonen können polare Moleküle, wie beispielsweise Ethylenglycol, Glycoläther, Glycerin, Ammoniak und Wasser, verwendet werden.

Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus den Adsorptionswerten für Wasserdampf sind in der Literatur mehrere Methoden beschrieben. Die vorliegende Arbeit vergleicht die Methoden von Brunauer, Emmet und Teller (BET), Dubinin, Keeling und Orchiston miteinander. Für den Vergleich wurden die Wasserdampf-Adsorptions-Isothermen von Ca^{2+} -Bentonit Montigel, Ca^{2+} -Illit Massif Central, Ca^{2+} -Illit Sarospatak und Ca^{2+} -Kaolinit gemessen und daraus die Oberflächen mit den verschiedenen Methoden berechnet.

$$\text{SSA} = \frac{3500}{a + b} \quad [\text{m}^2\text{g}^{-1}] \quad (4)$$

Normalerweise ist $a = \frac{1}{C W_m}$ klein für die meisten Adsorbenten.

Es wird deshalb angenommen, daß für große Werte von C (also $C \gg 1$) a gegen Null geht. Die Gleichung (2) ändert sich dann zu:

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m} \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

Die Neigung der Geraden ist umgekehrt proportional zur Masse der Monoschicht Wasser. Die spezifische Oberfläche wird dann wie folgt berechnet:

$$\text{SSA} = 3500 \cdot W_m \quad [\text{m}^2\text{g}^{-1}] \quad (6)$$

Es handelt sich hier um die normale BET-Einpunktmethode, welche bei den BET-Stickstoff-Oberflächenbestimmungen verwendet wurde.

2.2 Dubinin

Die Methode von DUBININ (1975) basiert auf der Theorie der Füllung von Mikroporen und wird vor allem für Aktivkohle und Zeolithe verwendet. Die Wasserdampfadsorption von Ton (Bentonit) kann nach KRAEHENBUEHL et al. (1987) als diskrete Auffüllung der Mikroporen des Tons interpretiert werden. Die Dubinin-Theorie basiert auf der Annahme, daß die anziehende Kraft an einen beliebigen Punkt des adsorbierten Films gegeben ist durch das Adsorptionspotential ϵ . Das Adsorptionspotential ϵ ist definiert als die Arbeit, welche die Adsorptionskräfte ausführen, um ein Molekül von der Gasphase zu diesem Punkt zu bringen. Nach ALLEN (1990) kann das Adsorptionspotential ausgedrückt werden als die Arbeit, welche benötigt wird, um ein Mol Gas isothermisch vom Gleichgewichtsdruck P zum Dampfdruck P_0 zu komprimieren.

$$\epsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (7)$$

Dubinin nahm an, daß das Adsorptionspotential von der Natur des Adsorptivs und Adsorbents abhängt. Deshalb sind charakteristische Kurven für verschiedene Adsorbate auf demselben Adsorbent homolog und können zur Deckung gebracht werden durch den "Affinitätskoeffizient" β , wobei:

$$\beta = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$$

Die Suffixe 1 und 2 beziehen sich auf die verwendeten Dämpfe. Falls Adsorptiv 2 als Standard genommen wird, gilt:

$$\beta = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (8)$$

wobei der Suffix null sich auf den Dampf der Standardsubstanz bezieht und ohne Suffix auf den anderen Dampf. Falls das Adsorptionsvolumen als eine Gauß-Funktion des dazugehörigen Adsorptionspotentials ausgedrückt werden kann, gilt für den Dampf der Standardsubstanz:

$$\frac{V}{\rho V_P} = \exp(-k\epsilon_0^2) \quad (9)$$

wo V das adsorbierte Volumen bei Standardtemperatur und -druck, ρ die Dichte des flüssigen Adsorptivs, V_P das Volumen der Mikroporen und k eine Konstante ist.

Gleichung (9) wird zu (10) umgewandelt:

$$\frac{V}{\rho} = V_P \exp(-k\epsilon_0^2) \quad (10)$$

und durch Logarithmieren in eine lineare Form gebracht:

2. Theorie

2.1 BET

Die Multischicht-Adsorptions-Theorie von **BRUNAUER**, **EMMET** und **TELLER** (1938) wird oft bei der Bestimmung von Gasadsorption an offenen Oberflächen und für die Bestimmung der Größe von spezifischen Oberflächen benutzt. Nach **ALLEN** (1990) kann die Gleichung für die BET-Isotherme für multimolekulare Adsorption wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Dabei ist:

- P = Dampfdruck
- P₀ = Sättigungsdampfdruck
- V = totales Volumen des Adsorbates
- V_m = Volumen der Monoschicht
- C = Konstante

Ein Plot von $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ gegen $\frac{P}{P_0}$

gibt eine Gerade $y = a + bx$ mit Schnittpunkt der Y-Achse

$$a = \frac{1}{C V_m} \quad \text{und} \quad \text{Neigung} \quad b = \frac{C - 1}{C V_m}$$

Die BET-Theorie ist eine Verallgemeinerung der Langmuir-Theorie für monomolekulare Schichten und basiert auf der Voraussetzung, daß die Kräfte, welche die Adsorption der ersten (monomolekularen) Schicht bewirken, auch hauptsächlich für die Bindungsenergie bei der multimolekularen Kondensation verantwortlich sind.

Auch wenn die klassische BET-Methode normalerweise bei der Adsorption von nichtpolaren Gasen auf offenen Oberflächen Verwendung findet, kann sie auch für die Wasseradsorption verwendet werden. Bei der Berechnung von Oberflächen mit Hilfe der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme unter Benützung der BET-Theorie ist es von Vorteil, wenn der Ton in Ca²⁺-Form vorliegt, weil dann die Adsorptionsisotherme eine für die Auswertung günstige sigmoide Form hat. Die Adsorptionsisotherme wird bis P/P₀ von etwa 0.5 bestimmt.

Bei der Verwendung von Wasser wird hier vorausgesetzt, daß 1 cm³ Wasser gleich 1 g Wasser ist. Die Gleichung (1) ändert sich wie folgt:

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{C W_m} + \frac{C - 1}{C W_m} \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Dabei ist:

- P = Wasserdampfdruck
- P₀ = Sättigungswasserdampfdruck
- W = Masse des adsorbierten Wassers
- W_m = Masse einer monomolekularen Wasserschicht
- C = Konstante

In diesem Fall ist $a = \frac{1}{C W_m}$ und $b = \frac{C - 1}{C W_m}$

Um die Masse der Monoschicht zu erhalten, wird b durch a geteilt:

$$\frac{b}{a} = \frac{C - 1}{C W_m} \frac{C W_m}{1} = C - 1$$

$$\text{oder} \quad C = \frac{b}{a} + 1$$

$$\text{Da} \quad a = \frac{1}{C W_m} \quad \text{oder} \quad W_m = \frac{1}{a C} \quad \text{ist, wird}$$

$$\text{für} \quad C = \frac{b}{a} + 1 \quad W_m = \frac{1}{a(b/a + 1)} \quad \text{und schließlich}$$

$$W_m = \frac{1}{a + b} \quad (3)$$

Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche eines Materials aus der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme unter Benützung der BET-Theorie wird vorausgesetzt, daß 1 Gramm Wasser einer monomolekularen Wasserschicht eine Fläche von 3500 m² (FARRAR, 1963) bedeckt. Die spezifische Oberfläche ergibt sich dann zu:

$$\log \left(\frac{V}{\rho} \right) = \log(V_P) - k \varepsilon_0^2 \log(e) \quad (11)$$

Mit $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{\beta}$ wird Gleichung (7) zu:

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{\beta} \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (12)$$

wo ε_0^2 aus (12) entwickelt wird durch Änderung von $\ln(P_0/P)$ zu:

$$\log(P_0/P) \cdot 1/\log e :$$

$$\varepsilon_0^2 = \frac{R^2 T^2}{\beta^2} \frac{\log^2(P_0/P)}{\log^2 e} \quad (13)$$

Durch Kombination von (13) und (11) erhalten wir:

$$\log \left(\frac{V}{\rho} \right) = \log V_P - \frac{k R^2 T^2}{\beta^2} \frac{\log^2(P_0/P)}{\log^2 e} \log e \quad \text{oder}$$

$$\log \left(\frac{V}{\rho} \right) = \log V_P - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (14)$$

mit:

$$D = \frac{2.303 k R^2 T^2}{\beta^2}$$

Die Gleichung (14) ist als die "Dubinin-Radushkevich"-Gleichung bekannt.

Unter der Annahme, daß die Dichte von Wasser ρ gleich 1 g/cm^3 ist, wird (14) zu:

$$\log W = \log W_P - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (15)$$

Bei der Anwendung von (15) für die Adsorption von Wasser auf Tonmineraloberflächen ist W die Masse des auf der Oberfläche adsorbierten Wassers [Gramm Wasser/Gramm Ton] und W_P die Masse einer Monoschicht, Doppelschicht usw. auf die Oberfläche. P_0 ist der Wasserdampfdruck bei Sättigung und P der jeweilige Wasserdampfdruck.

Von Interesse bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist nur die Masse der Mono- oder Doppelschicht Wasser auf der Tonmineraloberfläche. $\log W_P$ wird bestimmt durch den Schnittpunkt der Geraden des Dubinin-Plots mit der y-Achse. Unter der Voraussetzung, daß ein Gramm Wasser eine Fläche von 3500 m^2 bedeckt, ist die spezifische Oberfläche (SSA), welche aus der Wasserdampfadsorptions-Isotherme bestimmt wird, bei Verwendung der Dubinin-Radushkevich-Theorie:

$$\text{SSA} = 3500 \cdot \log W_P \text{ [m}^2\text{g}^{-1}\text{]} \quad (16)$$

2.3 Keeling und Orchiston

KEELING et al. (1980) entwickelten eine "Ein-Punkt-Methode" zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Ca^{2+} -Tonen durch die Bestimmung des Wassergehaltes des Tons bei einem relativen Wasserdampfdruck von 0.75. Die Autoren nahmen an, daß bei diesem Wasserdampfdruck die Oberfläche des Tons mit einer Doppelschicht Wasser bedeckt ist. Ebenfalls wurde angenommen, daß ein Gramm Wasser die Fläche von 3310 m^2 bedeckt. Der relative Wasserdampfdruck von 0.75 wurde erreicht in einem geschlossenen Gefäß (Exsikkator) mit einer bodenbedeckenden, gesättigten NaCl-Lösung.

Eine ähnliche Methode wurde von ORCHISTON (1953) entwickelt. Orchiston benutzte die relative Wasserdampfspannung von 0.20 in der Annahme, daß die Tonoberfläche bei diesem Dampfdruck mit einer Monoschicht Wasser bedeckt ist. Der relative Wasserdampfdruck von

0.20 wurde erreicht in einem geschlossenen Gefäß (Exsikkator) mit einer bodenbedeckenden, gesättigten KAc-Lösung. Es wurde angenommen, daß ein Gramm Wasser die Fläche von 3500 m² bedeckt.

3. Material

Für die Untersuchung wurden folgende Tone verwendet:

Kaolinit china clay, England
 Illit SA, Sarospatak, Ungarn
 Illit MC, Massif Central, Frankreich
 Montigel, Ca²⁺-Bentonit, Bayern, Deutschland
 STx-1, Ca²⁺-Bentonit, Gonzales County, Texas, USA

Folgende Daten wurden aus früheren Untersuchungen übernommen:

Tab.1: Mineralogische Kennwerte der Proben (SSA = spezifische Oberfläche).

	äußere SSA N ₂ BET	innere SSA kristallograph. Daten	Gesamte SSA	Tonfraktion	CEC
	[m ² g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]	[m ² g ⁻¹]	[%]	[meq/100g]
Kaolinit	24 [°]		24 [°]	94*	4*
Illit SA	34 ^{***}		34 ^{***}	85 ^{***}	16 ^{***}
Illit MC	115 [°]		115 [°]	86 ^{***}	19 ^{***}
Montigel	58	493 ^{**}	535 [°]	66 ^{**}	62 ^{**}
STx-1	82 [°]		589 [°] , 599 [°]	75	84

- * = Müller-Vonmoos et al. (1985)
 ** = Müller-Vonmoos und Kahr (1983)
 *** = Müller-Vonmoos et al. (1991)
 ° = Kraehenbuehl et al. (1987)
 ∞ = Madsen (1977)

4. Methoden

4.1 McBain Adsorptionsisotherme

Die Adsorptionsisothermen wurden gravimetrisch in einem "McBain"-Apparat (GREGG and SING, 1982) gemessen. Dazu wurden 0.7 - 0.8 Gramm Material eingewogen und 24 Stunden bei 20°C und einem Druck von 10⁻⁵ mbar entgast. Die Tonprobe wurde während der Messung bei 20°C thermostatisiert. Der relative Wasserdampfdruck wurde während der Messung von null nach eins stufenweise vergrößert. Die Bestimmung einer kompletten Adsorptions-Isotherme dauerte etwa drei Wochen. Der Druck in der Probenkammer wurde mit zwei Barocell Druckmeßdosen gemessen. Die Probe hing an einer geeichten Quarzfeder in der Probenkammer. Die am Ton adsorbierte Wassermenge wurde optisch gemessen, indem die Verlängerung der Quarzfeder nach Wasseraufnahme bestimmt wurde. Die Meßgenauigkeit betrug 0.25 mg.

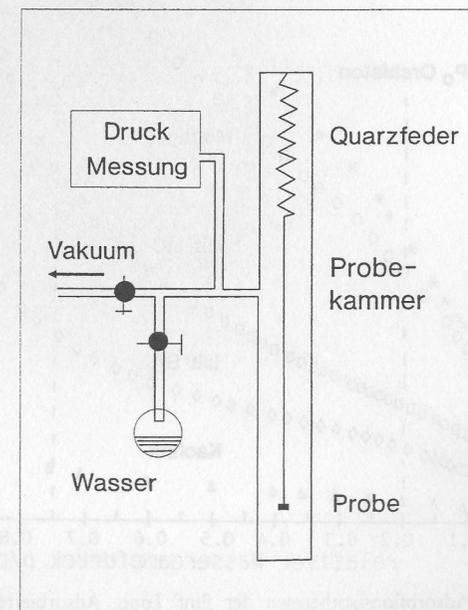


Fig. 1: "McBain"-Apparatur zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme.

5. Resultate

Die Resultate der Messungen mit dem McBain-Apparat sind in Fig. 2 eingetragen.

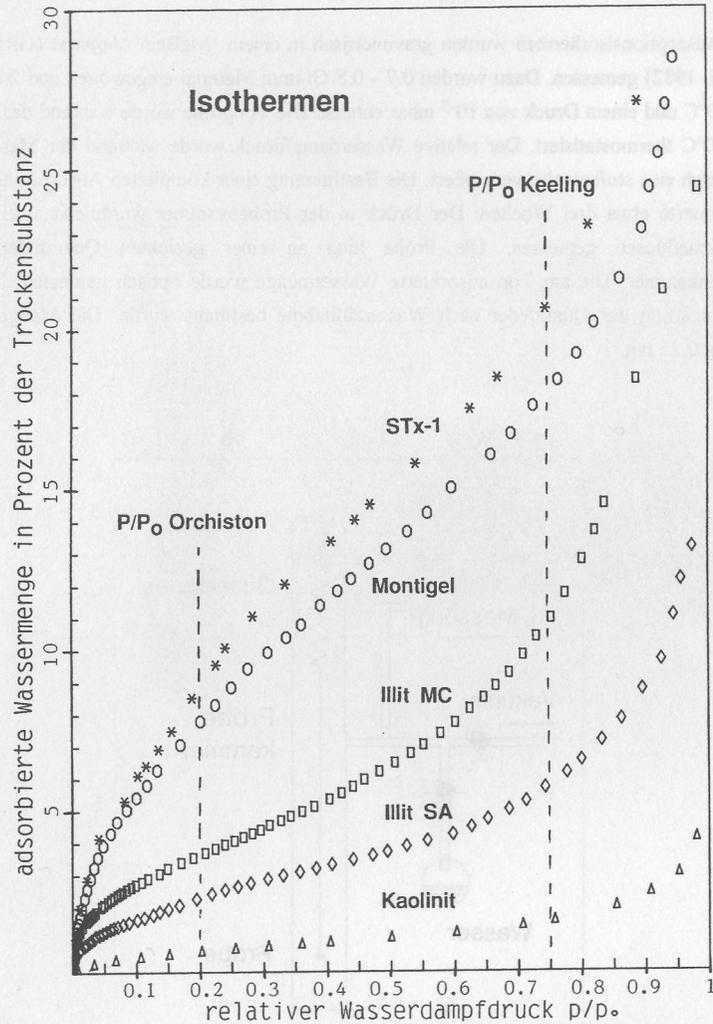


Fig. 2: Wasserdampf-Adsorptionsisothermen der fünf Tone. Adsorbierte Wassermenge in Prozent der Trockensubstanz.

5.1 Auswertung nach der BET-Theorie

Die nach der BET-Theorie berechneten Kurven sind in Fig. 3 eingetragen. Wie in 2.1 besprochen, ergeben Neigung der Geraden und deren Schnittpunkt mit der Ordinate die für die Berechnung der Oberflächen benötigten Kennwerte. Die Größe der daraus berechneten spezifischen Oberflächen ist in Tabelle 2 enthalten.

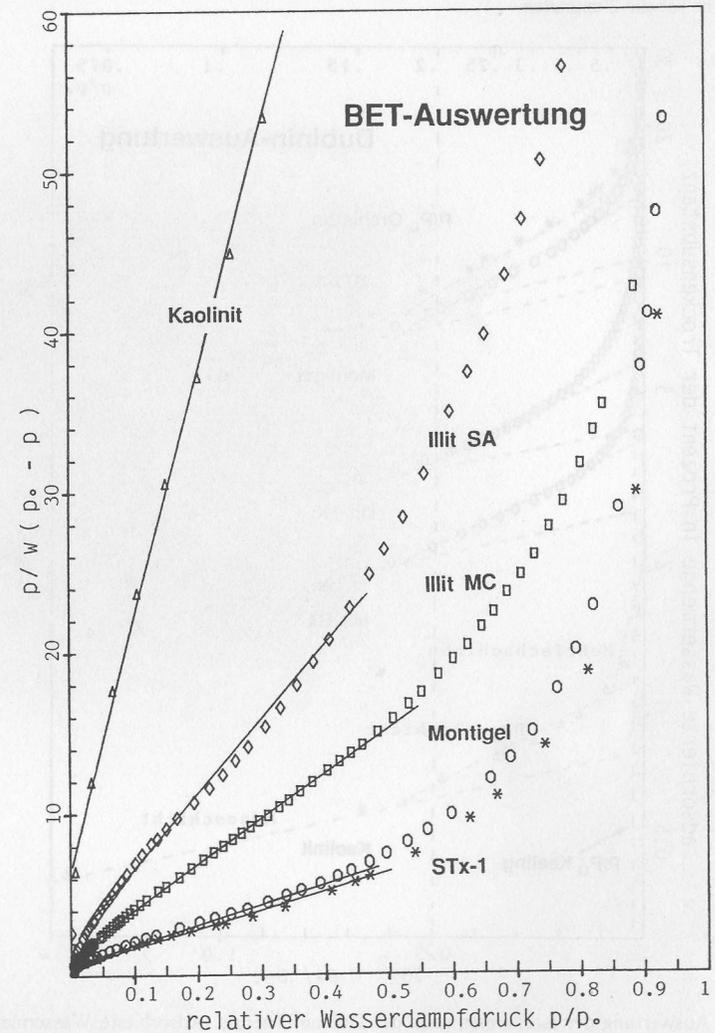


Fig. 3: Auswertung der Isothermen nach der BET-Theorie.

5.2 Auswertung nach der Dubinin-Theorie

Die nach der Dubinin-Theorie berechneten Kurven sind in Fig. 4 eingetragen. Die Übergänge in der Belegung der Oberflächen von Monoschicht Wasser zu Doppelschicht und zu Mehrfachschicht sind hier deutlich sichtbar. Die spezifischen Oberflächen wurden sowohl mit der monomolekularen Wasserauffüllung, als auch mit der bimolekularen Wasserauffüllung berechnet und sind in Tabelle 2 enthalten.

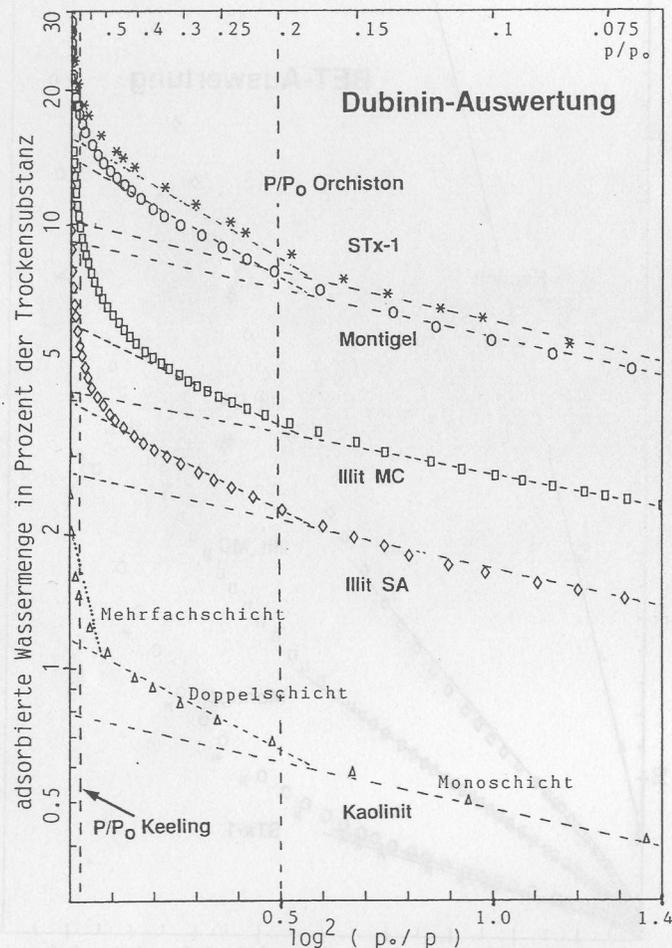


Fig. 4: Auswertung der Isothermen nach der Dubinin-Theorie. Adsorbierte Wassermenge in Prozent der Trockensubstanz.

5.3 Auswertung der Isothermen nach Orchiston und Keeling

Keeling et al. nahm an, daß bei einem relativen Wasserdampfdruck von $P/P_0 = 0.75$ die Oberfläche mit einer Doppelschicht Wasser belegt ist. In Fig. 2 und Fig. 4 ist diese Annahme mit einer gestrichelten Linie eingetragen. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, daß mit dieser Annahme zuviel Wasser für die Berechnung der Oberfläche erhalten wird, da die Linie sich deutlich im Bereich der Mehrfachschichtbelegung befindet.

Orchiston nahm an, daß bei einem relativen Wasserdampfdruck von $P/P_0 = 0.2$ die Oberfläche mit einer Monoschicht Wasser belegt ist. In Fig. 2 und Fig. 4 ist diese Annahme mit einer gestrichelten Linie eingetragen. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, daß mit dieser Annahme etwas zuviel Wasser für die Berechnung der Oberfläche erhalten wird, da die Linie sich ein wenig im Bereich der Doppelschichtbelegung befindet. Die nach Keeling et al. und Orchiston berechneten spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 2 enthalten.

Tab. 2: Oberflächenbestimmungen aus Adsorptionsversuchen und Vergleich mit früher publizierten Werten:

	BET H ₂ O [m ² g ⁻¹]	Dubinin Mono [m ² g ⁻¹]	Dubinin Doppel [m ² g ⁻¹]	Keeling [m ² g ⁻¹]	Orchiston [m ² g ⁻¹]	Totale SSA ¹⁾ [m ² g ⁻¹]	Vergleich ²⁾ BET N ₂ [m ² g ⁻¹]	Vergleich ³⁾ totale SSA [m ² g ⁻¹]
Kaolinit	22	27	39	56	25	30	24°	24°
Illit SA	77	85	133	192	81	136	34***	34***
Illit MC	118	137	212	361	130	159	115°	115°
Montigel	263	305	472	599	270	552	58	535°
STx-1	314	317	541	695	315	560	82°	589° 599°

1) = Berechnet aus 2 x Dubinin-Monoschicht abzüglich 1 x BET N₂
 2) = äußere spezifische Oberfläche aus Tabelle 1
 3) = aus Tabelle 1
 Referenzen von Tabelle 1 : * , ** , *** , ° , °°

6. Zusammenfassung und Diskussion

Für die Materialien Kaolinit und Illit MC, welche nur eine äußere für Wasserdampf zugängliche Oberfläche haben, geben die Methoden BET, Dubinin-Monoschicht und Orchiston zufriedenstellende Resultate. Die gleichen Methoden geben beim Illit SA viel zu große Werte im Vergleich zu den mit Stickstoff-BET bestimmten. Der Grund dafür ist nicht bekannt, könnte aber darin liegen, daß die Ränder der Illitteilchen etwas aufgeweitet und deshalb nur für Wasser zugänglich sind. Methoden, welche mit Wasserdoppelschicht arbeiten, ergeben bei Tonen mit ausschließlich äußerer Oberfläche viel zu große Werte (Dubinin-Doppelschicht und Keeling).

Bei den smektitischen Tonen mit sowohl äußerer als auch innerer Oberfläche liefern Dubinin-Doppelschicht und Keeling einigermaßen akzeptable Werte. Die Werte nach Dubinin-Doppelschicht sind dabei etwas zu klein, die Werte nach Keeling zu groß. Die besten Ergebnisse werden hier erreicht, indem bei der Methode Dubinin-Monoschicht angenommen wird, daß 1g Wasser 7000 m² bedeckt. Dies wäre der Fall im Zwischenschichtraum der Smektite, da die monomolekulare Wasserschicht beidseitig in Kontakt ist mit Tonmineraloberflächen. Bei dieser Berechnung wird aber die äußere Oberfläche zweimal in Rechnung gestellt. Dies kann korrigiert werden, indem die aus Stickstoff-BET bekannte Oberfläche abgezogen wird.

Als Resultat des Vergleichs dieser Methoden kann gesagt werden, daß die spezifische Oberfläche von Tonen nur dann aus der Wasserdampfadsorption bestimmt werden kann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Mit einer unabhängigen Methode, wie Röntgendiffraktometrie, muß festgestellt werden, ob der Ton nur äußere Oberflächen (wie beim Illit oder Kaolinit) besitzt, oder ob der Ton sowohl äußere als auch innere Oberflächen hat (wie bei den Smektiten).
2. Bei Tonen mit sowohl äußerer als auch innerer Oberfläche muß die äußere Oberfläche mit einer unabhängigen Methode wie der Adsorption von Stickstoff (BET), bestimmt werden.

Sind diese Bedingungen erfüllt, kann die totale spezifische Oberfläche (Fall 2) ermittelt werden, indem sie für die doppelt in Rechnung gesetzte Wasserschicht auf der äußeren Oberfläche korrigiert wird.

Literatur:

Allen, T., 1990: Particle Size Measurement. Fourth Edition, Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 806 p.

- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Dubinin, M.M., 1975: Physical adsorption of gases and vapours in micropores. In: *Progress in Surface and Membrane Science*, **9**, pp 1-69. (D. A.Cadenhead, editor). Academic Press, New York.
- Farrar, D.M., 1963: The use of vapour-pressure and moisture-content measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles. *J. Soil Sci.*, **14**, 303-321.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London.
- Keeling, P.S., Kirby, E.C., Robertson, R.H.S., 1980: Moisture adsorption and specific surface area. *J. Brit. Ceram. Soc.*, **79**, 36-40.
- Kraehenbuehl F., Stoeckli, H.F., Brunner, F., Kahr, G., Müller-Vonmoos, M., 1987: Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X-ray studies: I. Micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory. *Clay Min.*, **22**, 1-9.
- Madsen, F.T., 1977: Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance. *Thermochimica Acta*, **21**, 89-93.
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., 1983: Mineralogische Untersuchungen von MX-80 und Montigel. *Nagra Technischer Bericht NTB 83-12*, NAGRA, Baden, Schweiz.
- Müller-Vonmoos, M., Honold, P., Kahr, G., 1985: Das Scherverhalten reiner Tone. *Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik*, ETH Zürich.
- Müller-Vonmoos, M., Bucher, F., Kahr, G., Madsen, F., Mayor, P.-A., 1991: Wechsellagerungen und Quellverhalten von Kalium-Bentoniten. *Nagra Technischer Bericht NTB 91-13*, NAGRA, Baden, Schweiz.
- Orchiston, H.D., 1953: Adsorption of water vapor: I. Soils at 25°C. *Soil Sci.*, **76**, 453-465.