

Transport in nanoporösen Materialien, einschließlich MOFs: über die Anwendbarkeit der Fickschen Gesetze

Tobias Titze, Alexander Lauerer, Lars Heinke, Christian Chmelik, Nils E. R. Zimmermann, Frerich J. Keil, Douglas M. Ruthven und Jörg Kärger*

Abstract: Die Diffusion in nanoporösen Wirt-Gast-Systemen wird oft als viel zu kompliziert angesehen, als dass sie mit so „einfachen“ Beziehungen wie dem ersten und zweiten Fickschen Gesetz vereinbar sein könnte. Wir zeigen nun, dass die mikroskopischen Diffusionsmesstechniken, vor allem die NMR-Spektroskopie mit gepulsten Feldgradienten (PFG) und die Mikrobildgebung mittels Interferenzmikroskopie (IFM) und IR-Mikroskopie (IRM), den direkten experimentellen Nachweis für die Anwendbarkeit der Fickschen Gesetze auf solche Systeme liefern. Dies gilt oft auch dann noch, wenn die zugrundeliegenden Transportmechanismen komplex sind. Die Grenzen des Diffusionsmodells werden unter Bezugnahme auf die umfangreiche Literatur diskutiert.

Die thermische Energie ist die Ursache für eine ständige, unregelmäßige Molekülbewegung. In Systemen mit ungleichmäßiger Molekülverteilung führt diese Zufallsbewegung zu Flüssen, die mit dem Gradienten der Molekülkonzentration über das erste Ficksche Gesetz [Gl. (1)] verknüpft

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

sind. Zusammen mit dem Gesetz der Massenerhaltung (der „Kontinuitätsgleichung“) $\partial c / \partial t = -\partial j / \partial x$ ergibt sich aus Gleichung (1) das zweite Ficksche Gesetz [Gl. (2)]. Für einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D vereinfacht sich Gleichung (2) zu Gleichung (3).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

[*] T. Titze, A. Lauerer, Dr. C. Chmelik, Prof. J. Kärger
Abteilung Grenzflächenphysik, Universität Leipzig
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: kaerger@physik.uni-leipzig.de

Dr. L. Heinke
Institut für Funktionelle Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie (Deutschland)

Dr. N. E. R. Zimmermann
Computational Research Division
Lawrence Berkeley National Laboratory (USA)

Prof. F. J. Keil
Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Technische Universität Hamburg-Harburg (Deutschland)

Prof. D. M. Ruthven
Chemical and Biological Engineering, University of Maine (USA)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506954> zu finden.

Gleichung (3) gilt insbesondere für die Wanderung von markierten Molekülen in einer unmarkierten Umgebung unter Gleichgewichtsbedingungen, die als Selbstdiffusion bezeichnet wird. Genau dies ist die Situation bei Diffusionsuntersuchungen mit der PFG-NMR-Spektroskopie^[1,2].

Beziehungen zwischen physikalischen Größen können nur dann sinnvoll sein, wenn es auch die Größen selbst sind. Die Definition der Flüsse und Konzentrationen, die in den Gleichungen (1)–(3) als relevante Größen erscheinen, muss sich daher auf Einheitsflächen und -volumina beziehen, die hinreichend groß sind, damit die Flüsse und Konzentrationen homogene Funktionen des Ortes x werden. Einheitsvolumen und Einheitsfläche müssen deshalb die Porengröße deutlich übersteigen (genauso, wie sie in einer Flüssigkeit die Molekülgröße übertreffen müssen). Zugleich sind Differentialgleichungen wie die Gleichungen (1)–(3) aber nur dann sinnvoll, wenn die Einheitsvolumina und -flächen deutlich kleiner sind als das betrachtete System. Bei Poren durchmessern im Nanometer- und Teilchen-/Kristallgrößen im Mikrometerbereich sind beide Forderungen in der Regel erfüllt.

Das Konzept, das mit den Diffusionsgleichungen (1)–(3) formuliert ist, wurde bereits in den ersten Arbeiten zur Adsorption und Katalyse in nanoporösen Materialien zur Beschreibung des Stofftransports eingesetzt. Beispiele hierfür sind Damköhlers richtungsweisende erste Arbeiten^[3,4] und die Lehrbuchklassiker von Satterfield und Sherwood^[5] sowie Petersen.^[6] Die Diffusionskoeffizienten waren mit den Gleichungen (1)–(3) wohldefiniert, doch sie waren experimentell kaum direkt zugänglich, weil zu jener Zeit weder die Konzentrationen noch die Diffusionsflüsse der Gastmoleküle im Innern der Materialien beobachtet werden konnten. Deshalb musste über die Beobachtung „makroskopischer“ durch die Diffusion beeinfluster Phänomene auf die Diffusionskoeffizienten geschlossen werden. Dies erfolgte beispielsweise über die Messung der Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit an Schüttungen oder Presslingen nanoporöser Materialien und von Reaktionsgeschwindigkeiten bei katalytischen Umwandlungen an solchen Systemen.

Um die so bestimmten Diffusionskoeffizienten auf grundlegendere Größen wie die Molekuldichte der sorbierten Phase, den Poren durchmesser, den Labyrinthfaktor des Porennetzwerks und die entsprechenden Diffusionskoeffizienten in Gas- und Flüssigphase zurückführen zu können, wurden theoretische Modelle entwickelt. Diese Herangehensweise erwies sich als sehr erfolgreich und lieferte in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den makroskopischen Messungen, insbesondere, wenn die Poren deutlich größer als die Moleküle waren.^[7–9]

Dieser Ansatz erreicht aber seine Grenze, wenn die Porendurchmesser in die Nähe der Moleküldurchmesser kommen, im Bereich „konfigurativer“ Diffusion, weil dann die Diffusion hauptsächlich durch abstoßende Wechselwirkungen mit den Porenwänden bestimmt wird. Obwohl sich damit der Diffusionskoeffizient nicht mehr auf andere Transporteigenschaften zurückführen lässt, ist er natürlich nach wie vor ein vollgültiger, grundlegender Parameter zur Beschreibung der Geschwindigkeit des Massentransports.

Erst in letzter Zeit hat es die Entwicklung von mikroskopischen Techniken der Diffusionsmessung ermöglicht, im direkten Experiment zu entscheiden, ob der Stofftransport in einem nanoporösen Wirt-Gast-System nach den normalen Diffusionsgesetzen, also den Gleichungen (1)–(3), erfolgt. Diese Techniken, speziell die PFG-NMR-Technik und die Methode der Mikrobildgebung mittels Interferenzmikroskopie (IFM) und IR-Mikroskopie (IRM), überstreichen Diffusionswegstrecken von Hunderten von Nanometern bis zu Hunderten von Mikrometern, wie es für Diffusionsmessungen in nanoporösen Materialien gefordert wird.^[10] Dabei erfassen sie, anders als die Techniken der Einzelmolekülbeobachtung,^[11] ihrem Messprinzip entsprechend, Molekülgesamtheiten (typischerweise 10^{10} , aber auch noch viel mehr Moleküle). Die Aufzeichnung von Daten hinreichend vieler Moleküle ist aber gerade eine Voraussetzung für die sinnvolle Anwendung der Gleichungen (1)–(3).

Zur Verdeutlichung der Art, wie die PFG-NMR-Spektroskopie die Gültigkeit der Fickschen Gesetze belegen kann, sei daran erinnert, dass die Primärdaten dieser Methode, die Dämpfung des NMR-Signals als Funktion der Intensität der angelegten Feldgradientenpulse, die Fourier-Transformierte des (mittleren) Propagators sind. Dieser ist definiert als die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $c^*(x, t)$ eines Ensembles von markierten Molekülen (innerhalb eines Ensembles unmarkierter Moleküle bei insgesamt homogener Verteilung) zum Zeitpunkt t , wenn sich zum Zeitpunkt $t=0$ all diese Moleküle am Ort $x=0$ befunden haben. Für ein System, das Gleichung (3) folgt, ist $c^*(x, t)$ eine Gauß-Funktion [Gl. (4)]. Wenn also die Daten der PFG-NMR-Messungen zu einem Propagator dieser Form führen, liegt Ficksche Diffusion vor, d. h. Diffusion in Einklang mit den Gleichungen (1)–(3).

$$c^*(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

Genau ein solches Verhalten wurde zum Beispiel für rein mikro- und mesoporöse Zeolithe,^[12] Aktivkohlen,^[13] nanoporöse Gläser^[14] und geordnetes mesoporöses Siliciumdioxid vom Typ SBA-15^[15] beobachtet. Die Gültigkeit des Fickschen Ansatzes und die physikalische Bedeutung des Diffusionskoeffizienten, wie er in Gleichung (3) erscheint, hängen nicht von den mechanistischen Details der Molekülbewegung ab. Die Erforschung der Einzelschritte und Mechanismen, die zum Diffusionsprozess beitragen, bleibt, in Fortsetzung der Arbeiten

von Damköhler und seinen Nachfolgern,^[4–9, 16] eine spannende Aufgabe aktueller Forschung.^[17–22]

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (d. h. während Ad- und Desorption) verändert sich natürlich die Konzentration in Raum und Zeit. Mit der Methode der Mikrobildgebung^[23–25] ist es nun möglich geworden, die Entwicklung solcher Profile mit einer noch nie dagewesenen Präzision zu verfolgen. Abbildung 1a zeigt die Konzentrationsprofile von Cyclohexan, wie sie mithilfe der Mikrobildgebung bei der Sorption durch ein poröses Glas aufgezeichnet wurden. Das Wirtmaterial kam erst kürzlich bei der In-situ-Beobachtung der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan zum Einsatz, und die Veröffentlichung bietet auch eine eingehende Charakterisierung.^[26] Um die Profile als Lösung der Diffusionsgleichung mit den zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen auch wirklich finden zu können, muss (im Unterschied zum

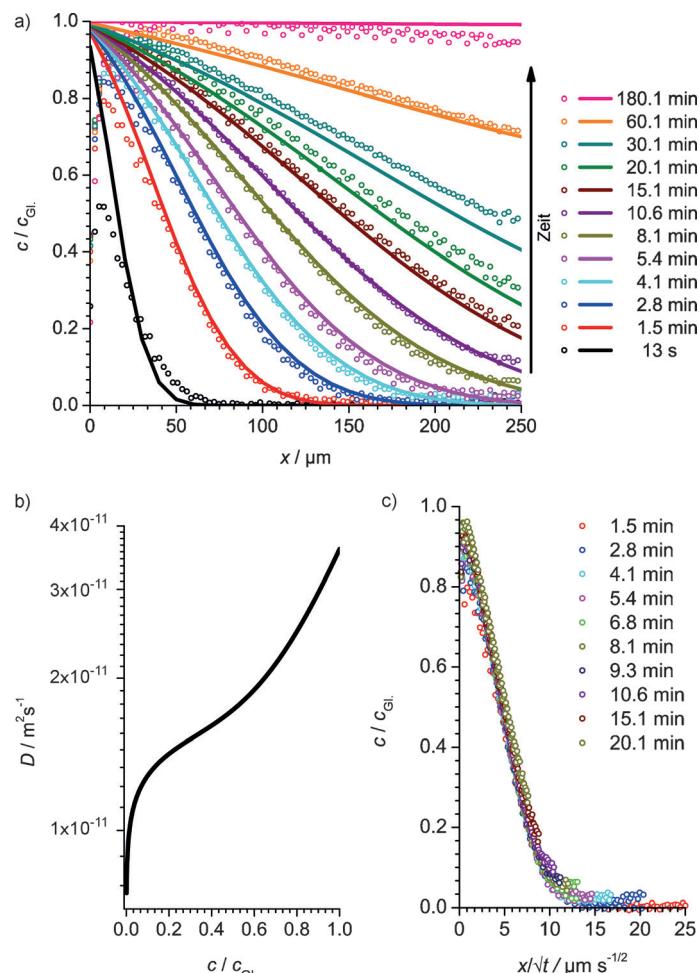


Abbildung 1. a) Transiente Konzentrationsprofile während der Sorption von Cyclohexan an einem nanoporösen Glas durch einen Druckschritt von 0 bis 0.1 mbar, aufgezeichnet mittels IRM (offene Kreise) bei 298 K. Die durchgezogenen Linien zeigen die entsprechenden Vorhersagen durch Lösen des zweiten Fickschen Gesetzes [Gl. (2)] für die jeweiligen Anfangs- und Randbedingungen mit der in (b) gezeigten Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die Übereinstimmung mit den Fickschen Diffusionsgleichungen zeigt sich auch in der Boltzmann-Matano-Auftragung (c), in der sich die Konzentrationsprofile einheitlich als Funktion von x/\sqrt{t} darstellen lassen. $c_{\text{Gl.}}$: Konzentration im Gleichgewichtszustand.

Selbstdiffusions- oder Tracer-Austausch-Experiment mittels PFG-NMR-Spektroskopie) auch die Möglichkeit eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten in Betracht gezogen werden. Die Datenauswertung muss daher statt von Gleichung (3) von Gleichung (2) ausgehen. Das Ergebnis einer solchen Analyse (nach Lit. [27]) zeigen die durchgezogenen Linien in Abbildung 1a. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, wie sie für diese Anpassung verwendet wurde, ist Abbildung 1b zu entnehmen. Wenn auch für einzelne Kurven geringfügige Unterschiede zu beobachten sind, besteht für die Gesamtheit der Daten eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen Experiment und Vorhersage auf der Grundlage eines einzigen (konzentrationsabhängigen) Diffusionskoeffizienten. Dass der Diffusionskoeffizient mit sinkender Konzentration nahe null drastisch abnimmt, lässt auf das Vorhandensein einer kleinen Zahl starker Adsorptionsplätze schließen. Die deutliche Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration ab mittleren Beladungen ist bei der Diffusion in nanoporösen Materialien unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (d.h. für die Koeffizienten der Transportdiffusion oder Fickschen Diffusion) üblich. Dies ist eine Folge des „thermodynamischen Faktors“, $d\ln p(c)/d\ln c$, der zusätzlich zur bloßen thermischen Bewegung unter Nichtgleichgewichtsbedingungen als treibende Kraft ($\approx 1/(1-\theta)$ für Isothermen vom Langmuir-Typ) des Diffusionsflusses wirkt.^[2,25,28] Die Selbstkonsistenz der Resultate im Rahmen des zweiten Fickschen Gesetzes zeigt sich sehr schön in einer Boltzmann-Matano-Auftragung der Profile,^[29] wie in Abbildung 1c zu sehen ist. Solche Diagramme enthalten alle Konzentrationsprofile gemeinsam als Funktion von x/\sqrt{t} . Wenn der Transportwiderstand an der Partikeloberfläche vernachlässigbar klein ist, müssen alle Profile in einer einzigen Kurve zusammenfallen, genau wie es in Abbildung 1c zu sehen ist.

Nicht immer kann natürlich vorausgesetzt werden, dass der Stofftransport in nanoporösen Materialien den „einfachen“ Diffusionsgesetzen folgt. Abweichungen vom Fickschen Verhalten sind zu erwarten, wenn es während der Beobachtungszeit nicht zu einem schnellen Austausch zwischen Zuständen unterschiedlicher Beweglichkeit kommt. Dies kann zum Beispiel in hierarchischen Poresystemen bei eingeschränktem Austausch zwischen den Systemen der Mikro- und Meso-/Makroporen vorkommen.^[30] Eine ähnliche Situation kann auch in heterogenen Adsorbentien mit Sorptionsplätzen von stark unterschiedlicher Sorptionsenergie auftreten. Das Verhalten solcher Systeme lässt sich oft im Rahmen eines Diffusions-Immobilisierungs- (Diffusions-Reaktions-) Modells darstellen. Die Grundzüge dieses Modells sind bereits vor vielen Jahren in Cranks Lehrbuch-Klassiker aus-

führlich diskutiert worden.^[31] Je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Diffusion der mobilen Phase und der Immobilisierung (oder Adsorption) kommt es zu einem reichen Spektrum unterschiedlicher Muster. Im Grenzfall der schnellen Gleichgewichtseinstellung ergibt sich Ficksches Verhalten mit dem Diffusionskoeffizienten $D/(1+K)$, wobei D den Diffusionskoeffizienten der mobilen Phase und K die Adsorptionsgleichgewichtskonstante bezeichnet.

Ein derartiges Modell wurde von Sherry zur Behandlung der Kinetik des Isotopen-Ionenaustauschs in Zeolith X verwendet.^[32] Ein jüngeres Beispiel liefern die Daten von Grzybowski et al.^[33,34] für die Sorption von Pyronin-B in MOF-5. Obwohl die transientes Konzentrationsprofile ursprünglich so gar nicht betrachtet wurden, folgen sie sehr genau dem Fickschen Diffusionsmodell mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten, wie in Abbildung 2 gezeigt ist. Hieraus lässt sich sofort auf eine schnelle Gleichgewichts-

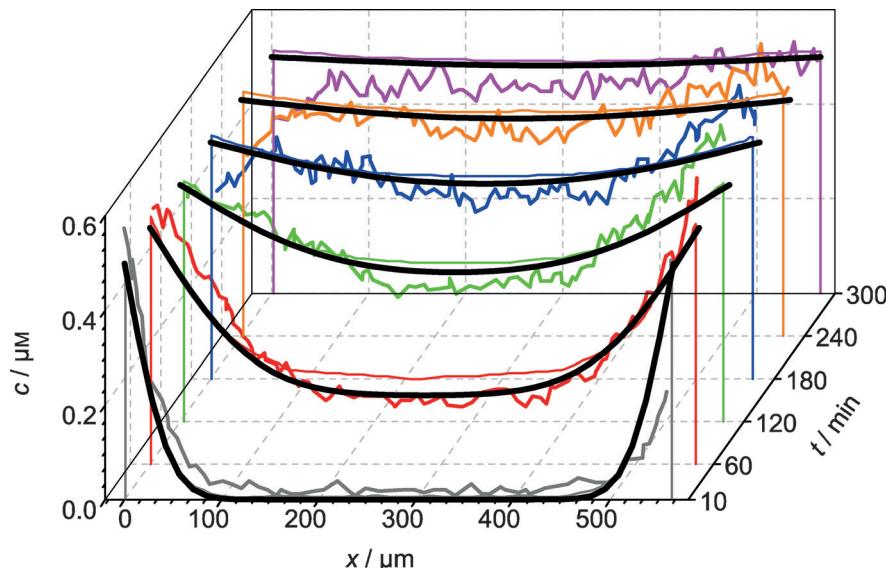


Abbildung 2. Konzentrationsprofile von Pyronin B (PB) während der Sorption an einem nanoporösen Kristall vom Typ MOF-5, aufgenommen mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (experimentelle Daten der Abbildung 3d von Lit. [34]) und analytische Anpassung an diese Daten, wie sie in Lit. [34] (dünne durchgezogene Kurven) mit der Reaktions-Diffusions-Gleichung und durch Lösung der Fickschen Gleichungen (dicke schwarze Kurven) erhalten wurden.

einstellung zwischen mobiler und sorbiertener Phase und einen linearen Zusammenhang zwischen beiden schließen (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Dieses Resultat ist in Einklang mit zahlreichen (experimentellen wie auch Simulations-)Untersuchungen zur Adsorption von Molekülen in MOF-Wirtsystemen,^[18–22,24,25,35] bei denen sich zeigte, dass der Stofftransport der normalen Diffusion folgt. Das Diffusions-Immobilisierungs-Modell besagt aber auch, dass einfache Ficksche Diffusion immer nur dann zu beobachten ist, wenn die Immobilisierungsreaktion hinreichend schneller als die Diffusion der mobilen Komponente ist. Sind dagegen die Diffusions- und Immobilisierungsgeschwindigkeiten vergleichbar, müssen Abweichungen vom Fickschen Verhalten erwartet werden. Das Diffusions-Immobilisierungs-Modell liefert damit auch eine mögliche Erklärung für Abweichun-

gen vom Fickschen Verhalten, wie sie in einer Reihe von Untersuchungen – z. B. in Lit. [36] – beobachtet wurden.

Wir konnten zeigen, dass uns mit den Fickschen Gesetzen ein ausgezeichnetes Werkzeug in die Hand gegeben ist, den diffusiven Stofftransport in nanoporösen Materialien quantitativ zu erfassen. Die experimentellen Techniken sind heute hinreichend aussagekräftig, um in vielen Fällen die Richtigkeit dieser Herangehensweise zu bestätigen. Experiment und Modellierung bestätigen damit gleichermaßen, dass der Stofftransport in nanoporösen Materialien – ungetacht seiner Komplexität – oft mit den Fickschen Diffusionsgesetzen exakt beschrieben werden kann. Der Parameter, der nach seiner Rolle in den Fickschen Gleichungen vollgültig als Diffusionskoeffizient erscheint, kann und sollte daher auch als Diffusionskoeffizient bezeichnet werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander von Humboldt-Stiftung (Aufenthalt von D.M.R. in Leipzig als Alexander-von-Humboldt-Forschungsstipendiat) unterstützt.

Stichwörter: Diffusion · Ficksche Gesetze · Metall-organische Gerüstverbindungen · Nanoporöse Materialien · Zeolithe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14580–14583
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14788–14792

- [1] W. S. Price, *NMR Studies of Translational Motion*, University Press, Cambridge, **2009**.
- [2] J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [3] G. Damköhler in *Der Chemie-Ingenieur*, Band 3 (Hrsg.: A. Eucken, M. Jakob), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**, S. 359–488.
- [4] G. Damköhler, *Int. Chem. Eng.* **1988**, *28*, 132–198. Das ist die englische Übersetzung von Lit. [3].
- [5] C. N. Satterfield, T. K. Sherwood, *The Role of Diffusion in Catalysis*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1963**.
- [6] E. E. Petersen, *Chemical Reaction Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1965**.
- [7] C. H. Amberg, E. Echigoya, *Can. J. Chem. Eng.* **1961**, *39*, 215–218.
- [8] N. Wakao, J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **1962**, *17*, 825–834.
- [9] P. B. Weisz, A. B. Schwartz, *J. Catal.* **1962**, *1*, 399–406.
- [10] J. Kärger, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 24–51.
- [11] a) *Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer* (Hrsg.: C. Bräuchle, D. C. Lamb, J. Michaelis), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4910–4943; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5008–5043.
- [12] a) P. Kortunov et al., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2466–2474; b) P. Kortunov et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13055–13059; c) Z. Adem, F. Guenneau, M. A. Springuel-Huet, A. Gedeon, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 337–342; d) A. Menjoge, S. A. Bradley, D. B. Galloway, J. J. Low, S. Prabhakar, S. Vasenkov, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135*, 30–36; e) D. Mehlhorn, R. Valiullin, J. Kärger, K. Cho, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 273–279; f) D. Mehlhorn, R. Valiullin, J. Kärger, K. Cho, R. Ryoo, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1495–1499.
- [13] a) J. Kärger et al., *Chem. Eng. Technol.* **2009**, *32*, 1494–1511; b) F. Furtado, P. Galvosas, M. Gonçalves, F. D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodríguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiullin, J. Kärger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 184–191.
- [14] a) C. Chmelik et al., *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1130–1134; b) F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis, R. Valiullin, D. Enke, J. Kärger, C. Bräuchle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1152–1155; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1178–1181.
- [15] a) S. Naumov, R. Valiullin, J. Kärger, R. Pitchumani, M. O. Coppens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 37–40; b) V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, P. Kortunov, F. Grinberg, J. Kärger, M. Mertens, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *99*, 14–22.
- [16] a) D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, **1998**; b) E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**; c) G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. de Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, Hoboken, **2011**.
- [17] a) P. Demontis, L. A. Fenu, G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18081–18087; b) E. Yoda, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1464–1472; c) M. E. Cordero, R. Natividad, L. G. Zárate, J. A. Hernandez-Servin, J. Salas, *Catal. Today* **2014**, 220–222, 113–123; d) N. E. R. Zimmermann, T. J. Zabel, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7384–7390.
- [18] N. Rosenbach, H. Jobic, A. Ghoufi, F. Salles, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6611–6615; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6713–6717.
- [19] F. Salles, H. Jobic, G. Maurin, M. M. Koza, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, G. Férey, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 245901.
- [20] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoufi, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Férey, G. Maurin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8335–8339; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8485–8489.
- [21] D. C. Ford, D. Dubbeldam, R. Q. Snurr, V. Künzel, M. Wehring, F. Stallmach, J. Kärger, U. Müller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 930–933.
- [22] N. Rosenbach, H. Jobic, A. Ghoufi, T. Devic, M. M. Koza, N. Ramsahye, C. J. Mota, C. Serre, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14471–14477.
- [23] a) J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. B. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7846–7849; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8010–8013; b) D. Tzoulaki, L. Heinke, W. Schmidt, U. Wilczok, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3954–3957; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4018–4021.
- [24] D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Li, H. Lim, D. Olson, J. Caro, R. Krishna, C. Chmelik, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3525–3528; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3577–3580.
- [25] J. Kärger, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, H. Krautscheid, R. Krishna, J. Weitkamp, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 333–343.
- [26] T. Titze, C. Chmelik, J. Kullmann, L. Prager, E. Miersemann, R. Gläser, D. Enke, J. Weitkamp, J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5060–5064; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5148–5153.
- [27] L. Heinke, J. Kärger, *New J. Phys.* **2008**, *10*, 023035.
- [28] a) R. Krishna, J. M. van Baten, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7994; b) R. Krishna, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *185*, 30–50.
- [29] a) L. Boltzmann, *Ann. Phys.* **1894**, *289*, 959–964; b) C. Matano, *Jpn. J. Phys.* **1933**, *8*, 109; c) P. Kortunov, L. Heinke, J. Kärger, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3917–3923.
- [30] a) M. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880–5882; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6004–6006; b) M. Rincon Bonilla, T. Titze, F. Schmidt, D. Mehlhorn, C. Chmelik, R. Valiullin, S. K. Bhatia, S. Kaskel, R. Ryoo, J. Kärger, *Materials* **2013**, *6*, 2662–

- 2688; c) L. Gueudré, M. Milina, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 209–219.
- [31] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford Science Publications, Oxford, **1956**.
- [32] H. S. Sherry, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, *101*, 350–379.
- [33] S. Soh, M. Byrska, K. Kandere-Grzybowska, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4170–4198; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4264–4294.
- [34] S. Han, T. M. Hermans, P. E. Fuller, Y. Wei, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2662–2666; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2716–2720.
- [35] a) C. Chmelik, L. Heinke, P. Kortunov, J. Li, D. Olson, D. Tzoulaki, J. Weitkamp, J. Kärger, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2623–2627; b) C. Chmelik, H. Bux, J. Caro, L. Heinke, F. Hibbe, T. Titze, J. Kärger, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 85902; c) L. Heinke, Z. Gu, C. Wöll, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4562.
- [36] S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16358–16361.

Eingegangen am 27. Juli 2015

Online veröffentlicht am 8. Oktober 2015