

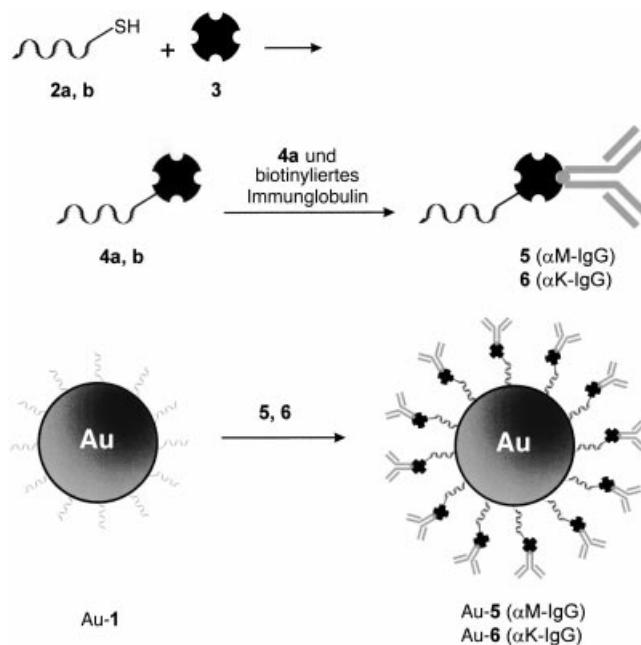
DNA-vermittelte Funktionalisierung von Goldkolloiden mit Proteinen^{**}

Christof M. Niemeyer* und Bülent Ceyhan

Die Verwendung von Nucleinsäuren und Proteinen als Bausteine für den selbstorganisierten „Bottom-up“-Aufbau nanometerdimensionierter Funktionselemente wird gegenwärtig intensiv untersucht.^[1] So wurde DNA bereits zur Herstellung nanostrukturierter Gerüstmoleküle und Oberflächenarchitekturen eingesetzt,^[2] oder um Proteine^[3] und Nanocluster^[4] selektiv im Nanometermaßstab zu positionieren. Wir haben in früheren Arbeiten über die DNA-vermittelte Immobilisierung von Proteinen berichtet,^[5, 6] bei der mit Einzelstrang-DNA markierte Immunglobuline (IgG) oder Enzyme über die hochspezifische Watson-Crick-Basenpaarung an oberflächengebundene komplementäre Fängeroligonukleotide hybridisieren. Diese Methode bietet neben einer überraschend hohen Adsorptionseffizienz und vollständiger Reversibilität auch die Möglichkeit, beliebig viele verschiedene DNA-markierte Komponenten simultan und ortsspezifisch an einem DNA-Mikroarray zu immobilisieren. Wir berichten hier über die DNA-vermittelte Bindung von Proteinen an Goldkolloide und über Anwendungen der biofunktionalisierten Nanoteilchen in immunologischen Nachweisverfahren.

Um die Funktionalisierung der mit dem Oligonukleotid **1** (siehe *Experimentelles*) beschichteten Goldkolloide (**Au-1**) nach einem modularen Prinzip vornehmen zu können, wählten wir die kovalenten DNA-Streptavidin(STV)-Konjugate **4**, die aus dem Biotin-Bindungsprotein STV **3** und 5'-Thiol-modifizierten Oligonukleotiden **2** unter Verwendung des heterodispersifischen Amino/Thiol-reaktiven Crosslinkers Sulfosuccinimidyl-4-(maleimidomethyl)cyclohexan-1-carboxylat (sSMCC) synthetisiert wurden.^[5] Die Oligonukleotid-Einheit in **4** erweitert die vierwertige Bindungskapazität von STV für Biotin um eine hochspezifische Bindungsstelle für die entsprechende komplementäre Nucleinsäure, sodass **4a** als molekularer Adapter verwendet werden kann, um biotinierte Antikörper an den mit komplementären DNA-Oligomeren modifizierten Goldkolloiden **Au-1** zu binden (Schema 1).

Zur Überprüfung des Konzeptes wurden zunächst gel-elektrophoretische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 1), in denen Oligonukleotid(**1**)-beschichtete 34-nm-Goldkolloide (**Au₃₄-1**) mit 100 Moläquivalenten des komplementären DNA-STV-Hybrids **4a** gemischt und 60 min bei Raumtemperatur inkubiert wurden. Der Vergleich der elektrophoretischen Mobilität von **Au₃₄-1** und **Au₃₄-4** zeigt deut-



Schema 1. DNA-vermittelte Immobilisierung von Proteinen an Goldkolloiden unter Verwendung kovalenter Konjugate **4**, die aus Streptavidin (STV) **3** und 5'-Thiol-modifizierten Oligonukleotiden **2a, b** bestehen. Das Oligonukleotid **2a** ist komplementär zum Goldkolloid-gebundenen Oligomer **1**. Nach Kupplung von **4a** mit biotinylierten Antikörpern gegen Maus-IgG (α M-IgG) zum Konjugat **5** oder mit biotinylierten Antikörpern gegen Kaninchen-IgG (α K-IgG) zu **6** wurden die Addukte durch Nucleinsäure-Hybridisierung an **Au-1** gebunden. Komplementäre DNA-Stränge sind als Helices dargestellt, deren 3'-Enden durch Pfeilspitzen markiert sind.

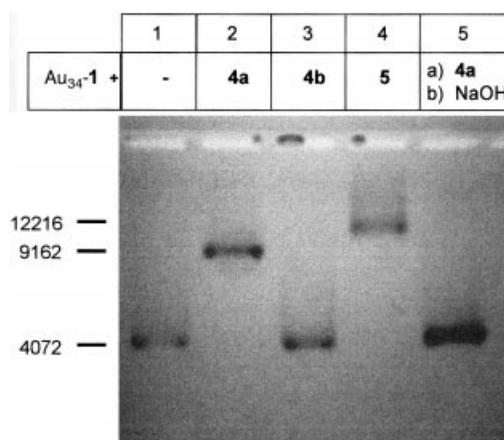


Abbildung 1. Elektrophoretische Untersuchung (nichtdenaturierendes 1% Agarosegel) der DNA-vermittelten Immobilisierung von Proteinen an Goldkolloiden. (Die im Original durch die Goldkolloide rötlich-violett gefärbten Banden sind hier schwarz-weiß dargestellt.) Gezeigt ist die Mobilität von **Au₃₄-1** (Spur 1), **Au₃₄-1** gekuppelt mit dem komplementären DNA-STV-Hybrid **4a** (Spur 2), **Au₃₄-1** gemischt mit dem nichtkomplementären DNA-STV-Hybrid **4b** (Spur 3), **Au₃₄-1** gekuppelt mit dem komplementären Antikörperkonjugat **5** (Spur 4) sowie **Au₃₄-1**, das zunächst mit dem komplementären DNA-STV-Hybrid **4a** gekuppelt und anschließend durch NaOH-Behandlung regeneriert wurde (Spur 5). Die Laufstreifen der DNA-Fragmente eines ebenfalls aufgetragenen DNA-Molekulargewichtsmarkers ist links in Basenpaaren angegeben.

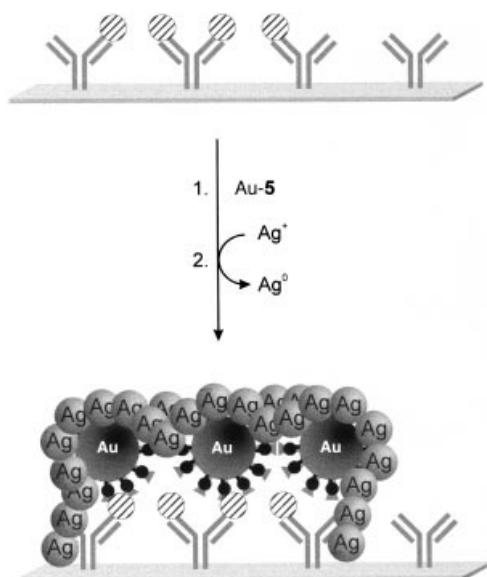
lich, dass eine Kupplung der Proteine an die Goldkolloide erfolgte (Spur 1 und 2 in Abbildung 1). Die Spezifität der Funktionalisierung wird durch die Kontrolle in Spur 3

[*] Priv.-Doz. Dr. C. M. Niemeyer, Dipl.-Chem. B. Ceyhan
Universität Bremen, FB2-UFT
Biotechnologie und Molekulare Genetik
Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-7578
E-mail: cmn@uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dietmar Blohm für zahlreiche Diskussionen und großzügige Unterstützung.

demonstriert, in der das nichtkomplementäre DNA-STV-Hybrid **4b** mit $\text{Au}_{34}\text{-1}$ inkubiert wurde. Zur Anknüpfung von Antikörpern an die Goldkolloide wurde **4a** zunächst mit einem Moläquivalent an biotinyliertem Antikörper gegen Maus-IgG-Antigen ($\alpha\text{M-IgG}$) gekuppelt, das entstandene Konjugat **5** ohne weitere Aufreinigung mit 1 Mol-% $\text{Au}_{34}\text{-1}$ gemischt und 60 min bei Raumtemperatur inkubiert. Die verringerte elektrophoretische Mobilität von $\text{Au}_{34}\text{-5}$ im Vergleich zu der von $\text{Au}_{34}\text{-4}$ (Spur 4 bzw. 2 in Abbildung 1) zeigt, dass eine Kupplung der DNA-modifizierten Antikörper an die Kolloide erfolgte. Wie aus dem Vergleich der Spuren 1, 2 und 5 in Abbildung 1 hervorgeht, können die Proteine vom Kolloid durch Waschen mit NaOH-Lösung abgespalten und durch Abtrennen des gebildeten $\text{Au}_{34}\text{-1}$ durch Zentrifugation zurückgewonnen werden. Diese Reversibilität der Proteinadsorption belegt nicht nur die bemerkenswerte Stabilität DNA-beschichteter Goldkolloide, sondern sie kann auch zu deren präparativer Regenerierung genutzt werden.

Die Funktionalität der Antikörper-modifizierten Nanopartikel **5** wurde in einem Sandwich-Immunoassay überprüft, indem verschiedene Mengen des Modellantigens Maus-IgG durch oberflächenimmobilisierte Fängerantikörper zunächst spezifisch an die Festphase gebunden wurden (Schema 2). Im Anschluss wurde $\text{Au}_{34}\text{-5}$ an das Antigen gekuppelt. Dabei ließ sich bereits nach kurzer Inkubationszeit eine charakteristische Rottfärbung der Oberfläche durch die Immobilisierung der Goldkolloide beobachten. Zur Signalverstärkung wurde eine Silberentwicklung durchgeführt. Die an den Goldkolloiden bevorzugt ablaufende chemische Reduktion von Silberionen ist eine Standardmethode der histochemischen



Schema 2. Verwendung der Antikörper/DNA-funktionalisierten Goldkolloide als Reagenzien im Sandwich-Immunoassay. Das Modellantigen Maus-IgG (schraffierte Kugeln) wird durch oberflächenimmobilisierte Fängerantikörper immunosorptiv an der Festphase gebunden und mit an Anti-Maus-IgG gekuppeltem Au-5 markiert. Zur Signalerzeugung wird eine Silberentwicklung durchgeführt, die photometrisch oder durch Abbildung mit einer Kamera oder einem Flachbett-Scanner verfolgt werden kann.

Analytik^[7] und wurde kürzlich für den scanometrischen Nachweis von Nucleinsäure-Hybridisierungen^[8] und zur elektrischen Detektion von Immunreaktionen^[9] eingesetzt. Die Entwicklung eines Silberspiegels wurde photometrisch mit einem Mikrotiterplatten-Lesegerät oder durch Abbildung mit einem Flachbett-Scanner verfolgt (Abbildung 2). Die in Ab-

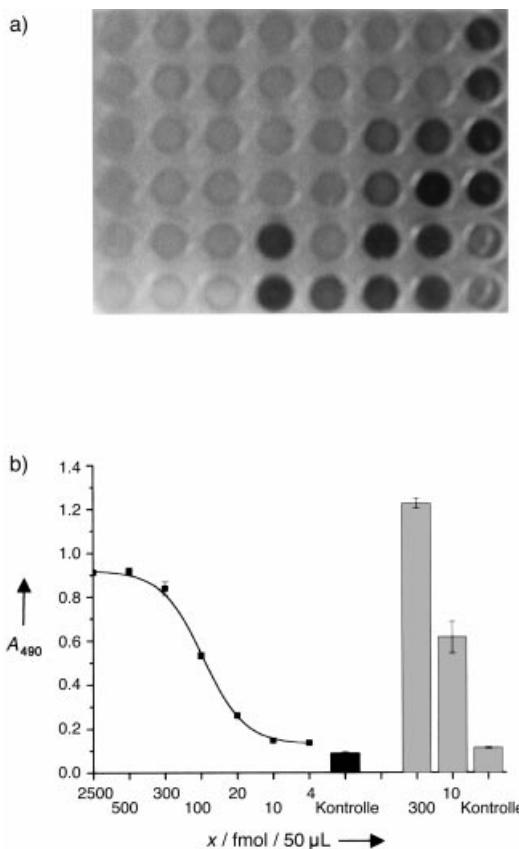


Abbildung 2. Verwendung der Antikörper-funktionalisierten Kolloide $\text{Au}_{34}\text{-5}$ und $\text{Au}_{13}\text{-5}$ als Reagenzien in einem Sandwich-Immunoassay (Schema 2). a) Abbildung der Vertiefungen einer Mikrotiterplatte mit unterschiedlich stark ausgebildeten Silberspiegeln; b) Abhängigkeit der durch Messung der Absorption bei 490 nm erhaltenen Signalintensitäten von der Menge x des nachzuweisenden Antigens. Die Messpunkte im linken Teil des Diagramms wurden mit $\text{Au}_{34}\text{-5}$, die grau unterlegten Histogramme rechts mit $\text{Au}_{13}\text{-5}$ erhalten. Als Kontrolle wurde jeweils nur der Silberentwickler ohne andere Reagenzien gemessen.

hängigkeit von der Menge des Antigens erhaltenen Signalintensitäten zeigen, dass mit Anti-Maus-IgG gekuppeltem $\text{Au}_{34}\text{-5}$ die spezifische Detektion des komplementären Mausantigens möglich ist. Die Kontrollen, in denen anstelle von $\text{Au}_{34}\text{-5}$ mit Anti-Kaninchen-IgG gekuppeltem $\text{Au}_{34}\text{-6}$ oder eine Mischung aus $\text{Au}_{34}\text{-1}$ und dem mit Anti-Maus-IgG gekuppelten STV-Konjugat **4b** eingesetzt wurde, zeigten hingegen keine signifikante Silberentwicklung. Die Analyse einer Verdünnungsreihe ergab, dass weniger als 10 fmol des Antigens nachgewiesen werden können. Damit entspricht der Nachweibereich des Verfahrens etwa dem eines konventionellen enzymverstärkten Immunoassays.^[10]

Weitere Experimente zum Einfluss der Kupplungsstöchiometrie ergaben, dass die maximale Signalintensität bei einem $\text{Au}_{34}\text{-1:5}$ -Verhältnis von etwa 1:100 erhalten wird, während

beim Kupplungsverhältnis 1:200 die Signalintensität bereits geringer ist. Dies dürfte auf die Konkurrenz zwischen Au₃₄-**1**-gebundenem und freiem **5** zurückzuführen sein und ist im Einklang mit Befunden, nach denen die Hybridisierungseffizienz kolloidaler Oberflächen etwa 6 % der verfügbaren Oligonukleotide umfasst.^[11] Laufende Arbeiten legen nahe, dass durch Optimierung der Reagentien und Reaktionsparameter weitere Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeit im Immunoassay erreichbar sind. So ergab die Verwendung von kleineren, 13 nm großen Goldkolloiden, die mit Anti-Maus-IgG gekuppelt worden waren (Au₁₃-**5**), bereits intensivere Signale im Sandwich-Immunoassay (Abbildung 2). Darüber hinaus deuten diese Experimente darauf hin, dass der hier vorgestellte modulare Ansatz zur Funktionalisierung von Nanopartikeln direkt auf andere Kolloide übertragen werden kann.

Wir haben hier über die einfache und effiziente DNA-vermittelte Adsorption von Proteinen an Goldkolloide berichtet. Die biofunktionalisierten Au-Nanopartikel zeichnen sich nicht nur durch außergewöhnliche Stabilität und Regenerierbarkeit aus, sondern weisen auch die spezifischen Erkennungseigenschaften der kolloidgebundenen Proteine auf. In einer ersten Anwendung wurden diese Biometallhybride als Reagentien in einem Immunoassay für die Detektion von Proteinen eingesetzt. Durch die von den Goldkolloiden beschleunigte Silberentwicklung lassen sich geringe Antigenmengen nachweisen, wobei wegen der fehlenden Fähigkeit zur Diffusion die Entwicklung des Silberspiegels zur ortsaufgelösten Detektion von Antigenen eingesetzt werden kann.^[12] Damit sind die Protein/DNA-modifizierten Goldkolloide besonders für das Auslesen von Protein-Mikroarrays geeignet, die in zunehmendem Maße in der immunologischen Diagnostik^[13] und der Proteomforschung^[14] eingesetzt werden. Die biofunktionalisierten Kolloide sollten sich auch gut mittels Oberflächen-Plasmonen-Resonanz detektieren lassen.^[15] Da die Spezifität der Nucleinsäure-Hybridisierung die parallele Funktionalisierung verschiedener DNA-Kolloide gestattet, können auch partikelgebundene kombinatorische DNA-Arrays^[16] verwendet werden, um entsprechende Protein-Arrays für parallele Immunoassays herzustellen. Über diese bioanalytischen Anwendungen hinaus, sollte der Ansatz jedoch auch insbesondere für die Entwicklung nanostrukturierter Hybridmaterialien^[17, 18] geeignet sein.

Experimentelles

Die kovalent aufgebauten DNA-STV-Addukte **4a, b** wurden aus 5'-thiolierten Oligonukleotiden (Interactiva, Ulm) und rekombinantem STV (IBA, Göttingen) unter Verwendung des heterodispersiven Crosslinkers sSMCC (Pierce, Rockford, IL) in 10–15 % Ausbeute synthetisiert.^[5] Die Basensequenzen der STV-gekoppelten Oligonukleotide lauten 5'-Thiol-AGCGGATAACAATTTCACACAGGA-3' (**2a**) und 5'-Thiol-CCGGGTACCGAGCTCGAATTCT-3' (**2b**), die des Goldkolloid-gebundenen Oligomers **1** lautet 5'-Thiol-TCCGTGTGAAATTGT-TATCCGCT-3'. Die DNA-modifizierten Gold-Kolloide Au-**1** wurden aus 15-nm- und 40-nm-Kolloiden (ICN Biochemicals, Eschwege) hergestellt,^[19] deren tatsächliche Größe mittels Transmissionselektronenmikroskopie zu 13.2 ± 0.6 (Au₁₃) bzw. 34.2 ± 2.7 nm (Au₃₄) bestimmt wurde.

Zur Herstellung des DNA-STV-Antikörper Konjugates **5** wurden 150 µL einer 28 nm Lösung von **4** in 10 mM Tris-Puffer (pH 7.3), der 1 mM EDTA

und 0.05 % Tween-20 enthielt (Tris-EDTA-Tween buffer solution, TETBS), sowie mit 150 µL einer 28 nm Lösung von biotinylierter Ziege-anti-Maus-IgG (Sigma, Deisenhofen) in TETBS gemischt und dann 10 min inkubiert (Tris = Tris(hydroxymethyl)aminomethan; EDTA = Ethylenediaminetetraessigsäure; Tween-20 = Polyoxyethylensorbitanmonolaurat). Das Konjugat **6** wurde in gleicher Weise aus biotinylierter Ziege-anti-Kaninchen-IgG (Sigma, Deisenhofen) hergestellt. Zur Kupplung von **5** bzw. **6** an Au-**1** wurden 275 µL der jeweiligen Lösung mit dem gleichen Volumen einer 0.14 nm Lösung von Au₃₄-**1** bzw. einer 1.16 nm Lösung von Au₁₃-**1** gemischt und eine Stunde inkubiert.

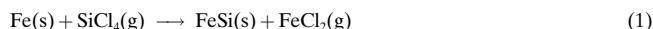
Zur Durchführung des Sandwich-Immunoassays wurden Mikrotiterplatten mit 50 µL einer 20 nm Lösung von Ziege-anti-Maus-IgG (Sigma, Deisenhofen) beschichtet und mit Milchpulver gegen unspezifische Bindung geblockt.^[20] Je 50 µL einer Lösung, die das Maus-IgG-Antigen in unterschiedlichen Mengen enthielt, wurden in die Vertiefungen der Platte gegeben und 45 min inkubiert. Die Platte wurden anschließend gewaschen. Zur Kupplung an Au-**5** wurden 50 µL einer 0.07 nm Lösung von Au₃₄-**5** bzw. einer 0.58 nm Lösung von Au₁₃-**5** zugegeben. Das Gemisch wurde 45 min inkubiert. Nach Waschen wurden jeweils 50 µL eines Silberentwicklungs-Kit (BioRad)^[21] in die Vertiefungen gegeben. Die Entwicklung des Silberspiegels wurde photometrisch bei 490 nm oder durch Abbildung auf einem Flachbett-Scanner verfolgt.

Eingegangen am 30. April 2001 [Z17009]

- [1] C. M. Niemeyer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, 4, 609–618.
- [2] N. C. Seeman, *Trends Biotechnol.* **1999**, 17, 437–443.
- [3] C. M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3188–3195.
- [4] J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1849–1862.
- [5] C. M. Niemeyer, T. Sano, C. L. Smith, C. R. Cantor, *Nucleic Acids Res.* **1994**, 22, 5530–5539.
- [6] C. M. Niemeyer, L. Boldt, B. Ceyhan, D. Blohm, *Anal. Biochem.* **1999**, 268, 54–63.
- [7] C. S. Holgate, P. Jackson, P. N. Cowen, C. C. Bird, *J. Histochem. Cytochem.* **1983**, 31, 938–944.
- [8] T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, 289, 1757–1760.
- [9] O. D. Velev, E. W. Kaler, *Langmuir* **1999**, 15, 3693–3698.
- [10] J. R. Crowther, *ELISA: Theory and Practice*, Humana Press, Totowa, New York, **1995**.
- [11] Ähnliche Goldkolloide weisen eine Oberflächenbelegung von 15–30 pmol DNA pro cm² auf, von denen nur etwa 6 % intermolekular mit komplementären Oligonukleotiden hybridisieren (L. M. Demers, C. A. Mirkin, R. C. Mucic, R. A. Reynolds, R. L. Letsinger, R. Elghanian, G. Viswanadham, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5535–5541). Daraus folgt, dass Au₃₄-**1** etwa 1800 Oligonukleotide pro Partikel aufweist. Die beobachtete maximale Bindungsfähigkeit von 100 Moläquivalenten **5** an Au₃₄-**1** entspricht somit einer Hybridisierungseffizienz von ca. 5.5 %.
- [12] Ersten Vorarbeiten zufolge können auf Glasträgern kovalent gebundene Proteine spezifisch mit Au-**5** markiert werden. Die Silberentwicklung führt zu scharf abgegrenzten Spots, die durch Analyse mit einem Flachbett-Scanner ausgewertet werden können.
- [13] R. M. de Wildt, C. R. Mundy, B. D. Gorick, I. M. Tomlinson, *Nat. Biotechnol.* **2000**, 18, 989–994.
- [14] G. MacBeath, S. L. Schreiber, *Science* **2000**, 289, 1760–1763.
- [15] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, C. D. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9071–9077.
- [16] a) D. R. Walt, *Science* **2000**, 287, 451–452; b) R. J. Colinas, R. Bellisario, K. A. Pass, *Clin. Chem.* **2000**, 46, 996–998; c) S. Brenner, M. Johnson, J. Bridgman, G. Golda, D. H. Lloyd, D. Johnson, S. Luo, S. McCurdy, M. Foy, M. Ewan, R. Roth, D. George, S. Eletr, G. Albrecht, E. Vermaas, S. R. Williams, K. Moon, T. Burcham, M. Pallas, R. B. DuBridge, J. Kirchner, K. Fearon, J. Mao, K. Corcoran, *Nat. Biotechnol.* **2000**, 18, 630–634; d) J. A. Ferguson, F. J. Steemers, D. R. Walt, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5618–5624.
- [17] C. M. Niemeyer, W. Bürger, J. Peplies, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2391–2395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2265–2268.
- [18] S. Mann, W. Shenton, M. Li, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 147–150.

- [19] C. M. Niemeyer, B. Ceyhan, S. Gao, L. F. Chi, S. Peschel, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 68–72.
 [20] C. M. Niemeyer, M. Adler, D. Blohm, *Anal. Biochem.* **1997**, 246, 140–145.
 [21] M. Gottlieb, M. Chavko, *Anal. Biochem.* **1987**, 165, 33–37.

dem Halb- bzw. Nichtmetall (B, C, Si), bei der Synthese eine hohe Beweglichkeit zu verleihen, um so in kurzer Zeit zu einheitlichen Produkten zu gelangen. In diesem Sinne haben wir in ersten Experimenten, über die hier im Anschluss an alte Literaturangaben^[2] berichtet werden soll, Eisen mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, mit dem Ziel das Eisensilicid FeSi als eines aus einer Reihe anderer bekannter Eisensilicide^[3] im Sinne der Reaktionsgleichung (1) zu erhalten.



Über die ungewöhnliche Bildung von Eisensilicid FeSi durch Reaktion von Eisen mit SiCl₄**

Michael Binnewies,* Arndt Meyer und Mike Schütte

*Professor Hans Georg von Schnerring
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Zahlreiche Metallverbindungen sind aufgrund ihrer hohen Schmelztemperaturen und ihrer Härte attraktive Werkstoffe. Zu ihnen zählen insbesondere Boride, Carbide und Silicide.^[1] Diese herzustellen und in die gewünschte Form zu bringen, ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Sinterprozesse erfordern teilweise extrem hohe Temperaturen, sie sind energie- und zeitaufwändig. Wir berichten hier über eine schnell verlaufende chemische Reaktion eines Metalls mit einer Nichtmetallverbindung, bei der ein Metallsilicid entsteht und bei der überraschenderweise die ursprüngliche Form des Metalls vollständig erhalten bleibt. Auf diese Weise wird im Prinzip eine Möglichkeit eröffnet, aus einem leicht zu bearbeitenden, verformbaren Metall ein Werkstück zu bilden, das die Form des eingesetzten Metalls hat.

Bei chemischen Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen oder Nichtmetallverbindungen geht die äußere Form des eingesetzten Metalls vollständig verloren. In der Regel entsteht aus dem Metall, unabhängig davon, ob es als Pulver, Blech oder Draht eingesetzt wird, ein Pulver, das die Form des Eduktes nicht mehr erkennen lässt. Ausgangspunkt unserer Untersuchung war es, ein Verfahren für die Präparation von hochschmelzenden Stoffen, Boriden, Carbiden, Siliciden, zu entwickeln, das es gestattet, solche Stoffe in kurzer Zeit und phasenrein zu erhalten. Die Synthese aus den Elementen ist wegen der im Allgemeinen sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten selbst bei hohen Temperaturen sehr langwierig und führt unter anderem wegen der Bildung von Deckschichten häufig nicht zu einheitlichen Produkten. Unsere Idee war es, beiden Komponenten, dem Metall und

Beide Reaktionspartner sind bei einer solchen Fest/Gas-Reaktion beweglich, Silicium als gasförmiges Edukt SiCl₄ und Eisen durch die Verflüchtigung als FeCl₂(g). Die Reaktion ist stark endotherm ($\Delta H_{298}^{\circ} = 298.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[4]), verläuft aber unter deutlichem Entropiegewinn ($\Delta S_{298}^{\circ} = 216.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[4]). Aus diesen Daten errechnet man (ohne Korrektur bezüglich der Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie) folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten: $K_p(1000 \text{ K}) = 5.5 \times 10^{-5} \text{ bar}$, $K_p(1200 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-2} \text{ bar}$ und $K_p(1400 \text{ K}) = 1.6 \text{ bar}$.

Bei Temperaturen um 1000 °C sollte die Reaktion also thermodynamisch möglich sein. Um unerwünschte Effekte durch eine verunreinigte Oberfläche des Metalls möglichst zu vermeiden, haben wir kein Eisenpulver, sondern einen zu einer Spirale gewickelten Eisendraht von 0.6 mm Durchmesser als Edukt verwendet.^[5] Ein Argongasstrom wurde bei 25 °C mit SiCl₄ gesättigt ($p(\text{SiCl}_4) = 0.3 \text{ bar}$), einige Stunden über den Eisendraht geleitet und das Reaktionsgeschehen verfolgt.^[6]

Es zeigte sich nach Röntgenpulveruntersuchungen, dass der Eisendraht bei 1000 °C in weniger als drei Stunden vollständig in phasenreines Eisensilicid (FeSi) überführt wurde. Das Überraschende war jedoch, dass die Morphologie des Eduktes, die Spiralform, vollständig erhalten blieb. Ein Formkörper aus Eisen kann also ohne erkennbare Veränderung der äußeren Form in einen morphologisch identischen Formkörper aus FeSi überführt werden (Abbildung 1, oben)

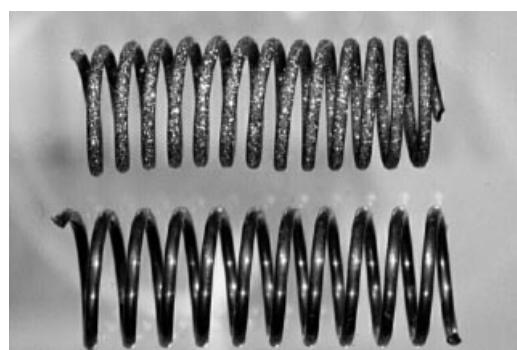


Abbildung 1. Spirale des Reaktionsproduktes FeSi (oben); eingesetzte Fe-Drahtspirale (unten).

[*] Prof. Dr. M. Binnewies, Dipl.-Chem. A. Meyer,
Dipl.-Chem. M. Schütte
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
Callinstraße 9, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-19032
E-mail: binn@aca.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Köpke, Institut für Mineralogie der Universität Hannover, danken wir für die Untersuchungen mit der Mikrosonde.

das Reaktionsprodukt, die FeSi-Spirale, unten das Edukt, die Fe-Spirale). Dieser Befund widerspricht nahezu allen Erfahrungen über die Reaktion von Festkörpern mit Gasen. Grund genug, die Reaktion eingehender zu untersuchen und verstehen zu lernen. Dazu haben wir den zeitliche Reaktions-