

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Chemische Elementarreaktionen .....	5
2.1.1 Molekularität und Zeitgesetz .....	5
2.1.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten ....	7
2.1.3 Theorie des Übergangszustandes .....	9
2.2 Chemische Thermodynamik.....	10
2.2.1 Chemisches Gleichgewicht .....	10
2.2.2 Bildungsenthalpien.....	11
2.3 Massenspektrometrie .....	13
2.3.1 Elektronenstoßionisierung .....	13
2.3.2 Quadrupol-Massenspektrometrie .....	14
2.4 Klassifizierung von Strömungsprozessen .....	16
2.4.1 Kontinuumsströmung.....	16
2.4.2 Molekularströmung .....	17
2.5 Quantenchemische Methoden .....	18
2.5.1 Born-Oppenheimer-Näherung .....	19
2.5.2 Hartree-Fock-Theorie.....	21
2.5.3 Coupled-Cluster-Theorie .....	24
2.5.4 Explizit-korrelierte Methoden.....	28
2.5.5 Dichtefunktionaltheorie .....	29
2.5.6 Composite-Verfahren: Das HEAT-Protokoll.....	32
2.5.7 Potenzialhyperflächen und Geometrieoptimierungen.....	35
2.5.8 Solvationsmodelle .....	38
<b>3 Aufbau und Test einer Strömungsapparatur</b> .....	<b>41</b>
3.1 Einleitung .....	41
3.2 Experimenteller Aufbau .....	43
3.2.1 Strömungsrohr .....	43
3.2.2 Molekularstrahl-Probenahme .....	47
3.2.3 Massenspektrometrische Detektion .....	51
3.3 Charakterisierung .....	54
3.3.1 Strömung und Durchmischung .....	54
3.3.2 Druck- und Temperaturverlauf .....	57
3.3.3 Probenahme und Detektion .....	62

---

3.4	Validierung: Das Reaktionssystem $\text{NO} + \text{O}_2$ .....	68
3.4.1	Einleitung .....	68
3.4.2	Herstellung der Gasmischungen .....	71
3.4.3	Dimerisierung von $\text{NO}_2$ .....	73
3.4.4	Kalibriermessungen .....	75
3.4.5	Ergebnisse und Diskussion .....	76
3.5	Fazit und Ausblick .....	81
<b>4</b>	<b>Bildungsenthalpien von Harnstoffderivaten .....</b>	<b>83</b>
4.1	Einleitung .....	83
4.2	Methodik .....	85
4.2.1	Isodesmische Reaktionen .....	85
4.2.2	Quantenchemische Rechnungen .....	88
4.2.3	Fehlerbetrachtung .....	90
4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	92
4.3.1	Methanimin und Methylamin .....	92
4.3.2	Harnstoffderivate .....	95
4.4	Fazit und Ausblick .....	97
<b>5</b>	<b>Kondensationsreaktionen von Harnstoff unter Beteiligung von Wasser .....</b>	<b>101</b>
5.1	Einleitung .....	101
5.2	Methodik .....	105
5.2.1	Quantenchemische Rechnungen .....	105
5.2.2	Fehlerbetrachtung .....	105
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	107
5.3.1	Bildung von Biuret .....	107
5.3.2	Bildung von Triuret .....	110
5.3.3	Bildung von Cyanursäure .....	113
5.4	Fazit und Ausblick .....	117
<b>6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>121</b>
A.1	Aufbau und Test einer Strömungsapparatur .....	121
A.1.1	Parameter des Massenspektrometers .....	121
A.1.2	Gasmischungen .....	121
A.1.3	Temperaturprofile im Strömungsrohr .....	122
A.1.4	Messdaten des Reaktionssystems $\text{NO} + \text{O}_2$ .....	123
A.2	Bildungsenthalpien von Harnstoffderivaten .....	124
A.2.1	Energien der HEAT-Protokolle .....	124
A.2.2	Kartesische Koordinaten der stationären Punkte der HEAT-Protokolle .....	125
A.2.3	Harmonische Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten der HEAT-Protokolle .....	126
A.2.4	Energien der Harnstoffderivate .....	127

A.2.5	Kartesische Koordinaten der Harnstoffderivate.....	128
A.2.6	Harmonische Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten der Harnstoffderivate .....	133
A.3	Kondensationsreaktionen von Harnstoff unter Beteiligung von Wasser .....	136
A.3.1	Energien der stationären Punkte .....	136
A.3.2	Kartesische Koordinaten der stationären Punkte .....	138
A.3.3	Rotationskonstanten der stationären Punkte .....	163
A.3.4	Harmonische Schwingungswellenzahlen der stationären Punkte.....	165
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>183</b>
	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>201</b>