

## Differentialthermoanalyse, Auswertung und Problematik\*

Von A. GÄUMANN und J. OSWALD

Institut für technische Physik der ETH, Zürich

### Summary

After a short description of the differential thermal analysis (DTA), the evaluation of melting temperatures, phase transitions or other thermal effects is given for both possibilities of measurement, i.e. position of the thermocouple in/or outside the sample. Then the peak area is discussed as a function of the weight of the sample holder, the mass of the material investigated and the temperature at which the measured thermal effect occurs. The determination of phase diagrams, of the eutectic concentration and of the solubility limit is shown as an example of the applications of the DTA-technique. Finally the form of the general DTA-curve (base line shift, slope of the peak and «inversion wave» at the change from heating to cooling and viceversa) is described in detail, and its relation to the heat capacity, the thermal conductivity of both, sample and reference, and their change during the measurements is discussed.

Zweifellos gehört die Differentialthermoanalyse (DTA) zu den genauesten Meßmethoden für thermische Effekte. Im Prinzip werden dabei eine bekannte Substanz (Bezugs- oder Eichsubstanz) und eine Probe völlig gleich aufgeheizt oder abgekühlt. Registriert wird die Ofentemperatur und die Differenzthermospannung zwischen Probe und Bezugssubstanz. Die entsprechenden Thermoelemente sind gegeneinandergeschaltet, die Bezugssubstanz wirkt als automatisches Kompensationselement. Jede Abweichung der Temperaturdifferenz von Null führt zu einem Ausschlag der Differenzkurve und entspricht einem wärmeliefernden oder wärmeverbrauchenden Vorgang in der Probe.

Eine DTA-Anlage besteht aus drei Hauptteilen:

1. Dem elektronischen Meß- und Registrierteil. Da die Differenzthermospannung unabhängig von der Meßtemperatur immer gleiche Größenordnung aufweist (0,05 bis 0,1 mV), kann sie sehr hoch verstärkt werden.
2. Dem Ofen inklusive Temperatursteuerung. Ein DTA-Ofen soll ein völlig homogenes Temperaturfeld um die beiden Substanzproben, streng lineare Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit in mehreren Stufen und ein automatisches Temperaturprogramm gewährleisten. Die Abkühlgeschwindigkeit ist dabei durch die Ofen-trägheit begrenzt.
3. Dem Meßkopf inkl. Probehalterung und Temperaturmeßpunkt. Die Meßkopfkonstruktion läßt sich weitgehend dem Problem anpassen. Dies führt allerdings dazu, daß Messungen verschiedener Autoren oft kaum miteinander verglichen werden können.

Grundsätzlich sind zwei Möglichkeiten gegeben:

- a) Temperaturmessung im Probezentrum. Im allgemeinen wird mit drei Thermoelementen gearbeitet: zwei fest gegeneinander geschaltet in Bezugssubstanz und Probe zur Differenzmessung, ein drittes unabhängig zur Temperaturregistrierung.
- b) Temperaturmessung außen wie in dem von uns entwickelten Ampullenmeßkopf, mit nur zwei Thermoelementen, die alternierend DT-T-DT-T messen<sup>1</sup>.

Dieser Meßkopf wurde speziell zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen mehrkomponentiger Systeme zersetzlicher oder leichtflüchtiger Substanzen gebaut. Die Proben kommen in zugeschmolzenen Ampullen zur Messung.

Betrachtet man die Differenzkurve und ihre Auswertung genauer, so stellt man fest, daß die Genauigkeit und die Vielseitigkeit der Differentialthermoanalyse oft mit Interpretationsunsicherheiten und Nebeneffekten bezahlt werden müssen.

Als erstes ermöglicht uns die DTA die Messung der Reaktionstemperatur, beispielsweise eine genaue Schmelzpunktbestimmung. Sie ergibt sich aus der Korrelation der DT/T-Kurven (Abb. 1).

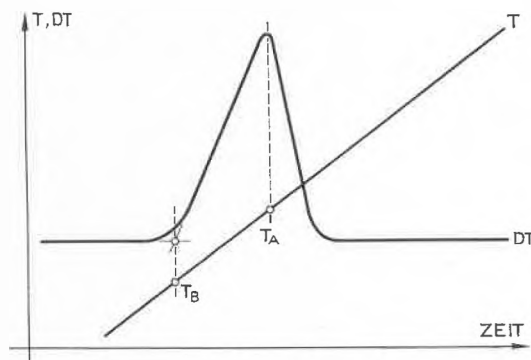


Abb. 1

Handelt es sich um Stoffe mit relativ schlechter Wärmeleitung und bedenken wir, daß ein Wärmeaustausch nur vom Proberand her stattfinden kann (die Wärmeleitung durch die Thermoelemente bei Innenmessung ist vernachlässigt), dann ergibt sich das Folgende:

In der Probe (auch in der Bezugssubstanz) baut sich ein durch die Wärmeleitung der Stoffe gegebenes Temperaturgefälle auf. Bei Innenmessung weist die Meß-

\* Eingegangen am 15. Februar 1967.

<sup>1</sup> A. GÄUMANN, *Chimia* 20 (1966) 82.

stelle somit eine andere Temperatur auf (Punkt  $M$ , Abb. 2) als die Probeoberfläche.

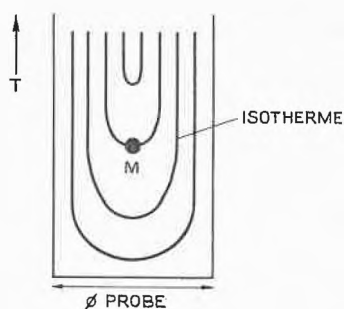


Abb. 2

Der DT-Ausschlag wird dann am größten sein, wenn sich die Wärmereaktion direkt an der Meßstelle abspielt, die Reaktionstemperatur entspricht angenähert der Temperatur der Peakspitze ( $T_A$ , Abb. 1).

Fehler können bei Innenmessung auf drei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Ist das DT-Element gleichzeitig T-Meßstelle (2-Elementen-Schaltung), ergibt eine asymmetrische Lage des Meßpunktes in der Probe verzerrte Ausschläge.
2. Wird mit einem dritten, unabhängigen Element zur Temperaturmessung gearbeitet, ist dessen relative Lage zur DT-Meßstelle maßgebend. Die Korrelation  $DT/T$  kann parallel verschoben werden.
3. Ist das T-Element in der Bezugssubstanz, kann zusätzlich ein Fehler, bedingt durch den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit zwischen Probe und Bezugssubstanz, auftreten. Dies ist u. a. ein Grund zur Vorschrift, daß die Bezugssubstanz in ihren thermischen Eigenschaften möglichst der Probe angepaßt sein soll.

Bei Messungen mit Außenelementen und der von uns verwendeten 2-Elementen-Schaltung liegt die  $T/DT$ -Korrelation völlig anders. Unabhängig von der thermischen Leitfähigkeit der Probe wird immer die Außentemperatur, also der Beginn der Wärmeaktion, gemessen. Der Ausschlagsbeginn entspricht daher der Reaktionstemperatur, die Peakspitze eher dem Reaktionsende ( $T_B$  in Abb. 1).

Bei praktischen Messungen zeigen die beiden Meßpunkt-lagen einen typischen Unterschied. Bei Innenmessung ist die Reaktionstemperatur, besser die Ausschlagsspitzen-temperatur, stark von der Heizgeschwindigkeit abhängig, bei Außenmessung dagegen weitgehend unabhängig von der Heizgeschwindigkeit, da hier die Wärmeleiteigenschaften der Substanz nicht einbezogen sind.

Bei beiden Meßanordnungen wurde die Ausschlagsspitze erwähnt, bei Innenmessung als ungefähr parallel zur Reaktionstemperatur, bei Außenmessung eher als Zeitpunkt des Reaktionsendes. Wir müssen uns jedoch klar sein, daß physikalisch die Ausschlagsspitze nichts

anderes bedeutet, als daß hier Reaktionswärme = abgeführte Wärme ist. Das bedeutet aber, daß zu diesem Zeitpunkt die Wärmereaktion noch nicht vollständig sein kann, und das wiederum führt zu einem der heikelsten Probleme bei der Flächenauswertung von DTA-Ausschlägen<sup>2</sup>.

Die DTA-Fläche muß irgendwie proportional der umgesetzten Wärmemenge sein. Bei bekannter Einwaage sollten sich daher DT-Messungen zur Bestimmung von Wärmetönungen, z. B. der molaren Umwandlungswärme usw., eignen. Die Differentialthermoanalyse wird dadurch zu einer kalorimetrischen Meßmethode.

Daß dies nicht einfach mit einem festen, an Eichsubstanzen bestimmten Faktor ( $f$ ), nach  $DT\text{-Fläche} \cdot f = \text{Wärmemenge}$ , möglich ist, geht schon aus der Abhängigkeit der Ausschläge von der Meßstelle hervor. Zudem bedeutet ja die physikalische Definition des Ausschlag-pfels nichts anderes, als daß wir nicht genau wissen, wann die Reaktion völlig fertig ist; die Zeitachse ist jedoch eine der Flächendimensionen. Irgendwo zwischen Scheitelpunkt und der  $DT = \text{Null-Linie}$ , z. B. im Zeitpunkt  $C$  (Abb. 3), ist die Phasenumwandlung vollständig.

Üblich sind heute zwei Flächenauswertverfahren:  $A$ -Fläche oder volle Ausschlagsfläche ( $A + B$ -Fläche, Abb. 3).

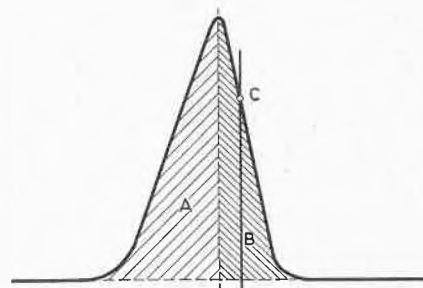


Abb. 3

Bei der genaueren Beurteilung der Ausschlagsfläche muß man zudem bedenken, daß sie sich aus der Differenz zwischen der Temperaturerhöhung der Probe, bedingt durch die Reaktionswärme, und dem Temperaturausgleich mit der Umgebung ergibt (Abb. 4).

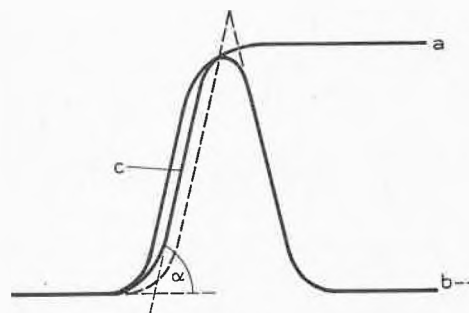


Abb. 4

<sup>2</sup> M. VOLD, *Anal. Chem.* 21 (Juni 1949).

Ohne jeden Wärmeausgleich müßte eine bleibende DT-Verschiebung auftreten (Kurve a). Der Temperaturausgleich erfolgt allgemein nach einer e-Funktion, ist also stark von der Temperaturdifferenz Probe/Umgebung abhängig (Kurve b). Die Kombination der beiden gegenläufigen Kurven führt zum effektiven DT-Ausschlag (Kurve c).

Die Steilheit der DT-Kurve ohne Temperatureausgleich, damit auch die Steilheit der Anstiegsrampe der effektiven DT-Kurve, ist vorwiegend durch Probegeometrie, Heizgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Substanz bedingt. Probegeometrie und Heizgeschwindigkeit lassen sich leicht konstant halten, die Kurvenform bleibt dann allein durch die thermische Leitfähigkeit der Substanz bestimmt.

Schlecht wärmeleitende Stoffe führen zu flachen Kurven, der Anstiegswinkel wird zu einem Maß der Wärmeleitung der Probe ( $\alpha$ , Abb. 4).

Eine nähere Beurteilung der Wirkung einzelner Versuchsparameter auf die DT-Fläche/Wärmemengebeziehung ergibt sich aus einzelnen Meßreihen. (Zur Vereinfachung der Wärmeleitverhältnisse wurden diese Serien nur aus Reinmetallen aufgebaut). Es stellen sich dazu drei Fragen:

1. Welchen Einfluß hat die Wärmekapazität der Probe inklusive Halterung auf die DT-Fläche?

Diese Abhängigkeit spielt u.a. eine maßgebende Rolle bei der Beurteilung der Empfindlichkeit und beim Flächenvergleich von Messungen verschiedener Forscher.

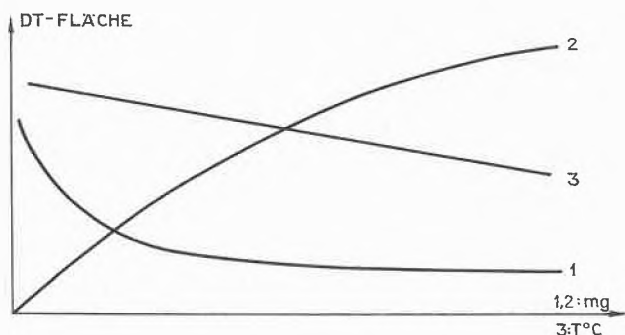


Abb. 5

Generell ergeben derartige Meßreihen: Mit zunehmender Wärmekapazität wird die DT-Fläche pro Reaktionswärmeinhalt kleiner. Kurve 1, Abb. 5, zeigt als Beispiel eine Meßreihe mit völlig identischer Probe, jedoch verschiedenem Gewicht der Halterungshülsen. Aufgetragen sind Fläche gegen mg Hülsengewicht.

2. Welchen Einfluß hat die Reaktionswärme selber auf die Ausschlagsfläche?

Aus diesem Zusammenhang könnte sich z.B. ein Korrekturfaktor bei der Bestimmung einer unbekannt Reaktionswärme herleiten lassen.

Es werden also bei genau derselben Halterung die DT-Flächen derselben Substanz bei verschiedenen Einwaagen verglichen. Im Idealfall sollte eine Verdoppelung der Menge zu einer Verdoppelung der Fläche führen. Die Messungen zeigen:

Die DT-Flächen nehmen nicht proportional zur Reaktionswärme zu. Je größer die Reaktionswärme (Einwaage), um so größer wird die Abweichung. Kurve 2, Abb. 5, zeigt eine derartige Meßreihe (In); aufgetragen sind DT-Fläche gegen mg Einwaage.

3. Welchen Einfluß hat die Reaktionstemperatur auf die Ausschlagsflächen?

Auch hieraus müßte sich ein empirischer Korrekturfaktor zur Reaktionswärmenbestimmung unbekannter Substanzen herleiten lassen.

Bei solchen Messungen werden Peakflächen verschiedener Stoffe verglichen, deren Einwaagen so abgestimmt sind, daß immer dieselbe Reaktionswärme auftritt; alle Flächen müßten im Idealfall gleich groß werden.

Ergebnis: Mit steigender Reaktionstemperatur werden die Flächen kleiner; bei Metallen zeigt sich eine streng geradlinige Abhängigkeit im DT-Flächen/Temperaturdiagramm (Kurve 3, Abb. 5).

Wenn auch die Unsicherheiten der Flächenauswertung selber (Reaktionsende, Meßpunktlage) und die verschiedenartige Abhängigkeit der Ausschlagsflächen von einzelnen Versuchsvariablen eine genaue kalorimetrische Auswertung der DTA noch verunmöglichen, so lassen sich doch Flächenvergleiche als Relativgrößen durchaus sinnvoll verwenden<sup>1</sup>.

Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen durch DTA ist die Bestimmung der Eutektzusammensetzung und der Eutektgrenze unsicher, begrenzt durch die Meßempfindlichkeit. In Eutektnähe wird der sehr kleine Liquidusausschlag vom großen Eutektpeak überlappt, und umgekehrt ist der Eutektausschlag selber schon vor der Erreichung der Löslichkeitsgrenze nicht mehr feststellbar.

Werden die Probeeinwaagen genau standardisiert und auch die übrigen Versuchsgrößen konstant gehalten, dann können die Eutektflächen direkt miteinander verglichen werden. Die Reaktionstemperatur und die Wärmekapazität bleiben praktisch über den ganzen Konzentrationsbereich gleich; Fehler sind also nur durch die relativ schwache Abhängigkeit der Flächen von der Reaktionswärme zu erwarten.

Im Flächen/Konzentrations-Diagramm ergeben sich zwei Gerade. Ihr gemeinsamer Schnittpunkt muß derjenigen Zusammensetzung entsprechen, die den größten Eutektausschlag ergibt: der Eutektzusammensetzung.

Der Schnittpunkt der einzelnen Geraden mit der Flächennull-Linie bedeutet nicht anderes als kein Eutektausschlag und entspricht damit der Löslichkeitsgrenze.

Daß diese Flächenbeziehung tatsächlich befriedigende Resultate ergibt, zeigt das T/C- und das entsprechende F/C-Diagramm des Systemes  $HgJ_2/AsJ_3$  (Abb. 6).

Das Diagramm wurde ausschließlich durch DTA mit unserem Ampullenmeßkopf aufgenommen. Die Totalinwaage der Proben betrug immer 500 mg; die Heizgeschwindigkeit 1 °C/min.

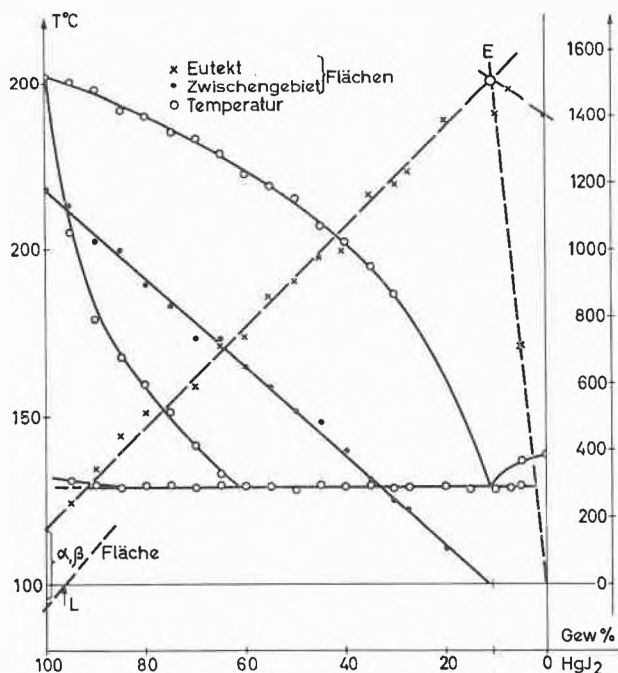


Abb. 6

Die leeren Kreise entsprechen reinen Temperaturmeßpunkten, ihre Verbindungslinien führen zum T/C-Diagramm (Skala links) und ergeben ein einfaches Eutekt-system. Die gestrichelten, durch Kreuze markierten Geraden sind aus den Eutektflächen konstruiert (Flächenskala rechts), ihr Schnittpunkt (E) ergibt im Flächen/Konzentrations-Diagramm die Eutektzusammensetzung.

Die α/β-Umwandlungstemperatur des HgJ<sub>2</sub> liegt einige Grad über der Eutekttemperatur. Die Umwandlungswärme des überschüssigen HgJ<sub>2</sub> ist daher in den Eutektflächen inbegriffen. Die Umwandlungsflächen wurden am sehr ähnlichen System HgJ<sub>2</sub>/SbJ<sub>3</sub> bestimmt. Ihre Subtraktion von der Eutektgeraden führt zum Schnittpunkt L mit der Flächennull-Linie, entsprechend der Löslichkeitsgrenze.

Eingetragen sind als weitere Kontrolle die DT-Flächen des Zwischengebietes Solidus/Liquidus (volle Punkte). Auch sie liegen recht befriedigend auf einer Geraden, die die Schmelzfläche des reinen HgJ<sub>2</sub> mit der Null-Linie bei eutektischer Zusammensetzung verbindet.

Auf der AsJ<sub>3</sub>-Seite schließlich treten der kleinen Temperaturdifferenz zwischen Eutekt und Schmelztemperatur des AsJ<sub>3</sub> wegen Doppelhöcker auf. Ihre Totalfläche entspricht der Summe der Schmelzwärmen von

Eutekt und überschüssigem AsJ<sub>3</sub> und ergibt die Gerade E-Schmelzfläche des AsJ<sub>3</sub>.

In den bisherigen Betrachtungen haben wir uns nur mit der Probesubstanz befaßt. Die für die DTA typische Bezugssubstanz wurde als automatisches Kompensationselement definiert und erwähnt, daß zur Vermeidung von Temperaturfehlern ihre thermischen Eigenschaften der Probe angepaßt sein sollen.

Außer der für den DTA-Ausschlag verantwortlichen Reaktionswärme sind zwei Wärmeeigenschaften der Stoffe sowohl bei der Bezugssubstanz wie bei der Probe wichtig.

1. Die spezifische Wärme oder bei beliebigem Gewicht die Wärmekapazität. Sie ist für die Erwärmung der Proben bei gegebener Reaktionswärme oder Heizleistung maßgebend, also verantwortlich für die Ausschlagshöhe.
2. Die Wärmeleitfähigkeit. Sie beherrscht das Temperaturgefälle innerhalb der Proben und den Temperaturengleich nach erfolgter Reaktion, ist also ausschlaggebend für die Kurvenform.

In der DTA-Grundlinie steckt nun jederzeit (nicht nur während des Ausschlages) die Differenz dieser Größen zwischen den beiden Stoffen; die Kurve wird daher sowohl von der Probe wie auch von der Bezugssubstanz beeinflusst. Dieser Tatsache wird die schon erwähnte Vorschrift, daß waagrechte, saubere DTA-Null-Linien nur erhalten werden, wenn Probe und Bezugssubstanz in ihren thermischen Eigenschaften weitgehend identisch sind, gerecht.

Überlegen wir, was geschehen muß, wenn diese Vorschrift bewußt mißachtet, wenn also eine Bezugssubstanzmenge gewählt wird, die sich in ihrer Wärmekapazität wesentlich von derjenigen der Probe unterscheidet.

Beiden Ampullen wird anfänglich in derselben Zeit dieselbe Wärmemenge zugeführt oder entzogen (Grundeigenschaft des Ofens). Diejenige Ampulle mit größerer Wärmekapazität wird jedoch beim Aufheizen weniger warm. Es entsteht also zwischen den beiden Ampullen eine Temperaturdifferenz, die mit steigender Temperatur stetig zunimmt und nur teilweise durch den gegenläufigen Temperaturengleich kompensiert wird. Die DTA-Grundlinie weist eine Drift auf (Abb. 7).

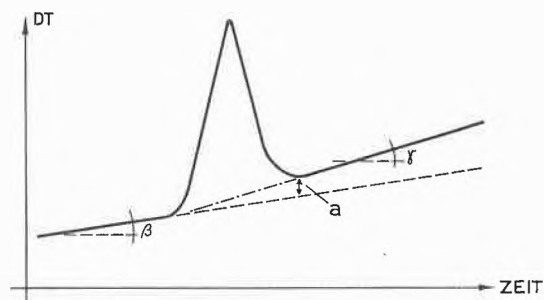


Abb. 7

Diese Null-Liniendrift ist ein Maß für die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Bezugssubstanz. Bei bekannter Wärmekapazität der Referenz kann daher der Driftwinkel ( $\beta$ ,  $\gamma$ , Abb. 7) zur Bestimmung der Wärmekapazität der Probe ausgewertet werden.

Drei Punkte müssen allerdings bei der Interpretation der Driftwinkel berücksichtigt werden:

1. Asymmetrisches Ofenfeld, asymmetrische Probelage, ungleiche Wärmeableitung durch Thermoelemente, verschiedene Wärmekapazität der Halterung führen ebenfalls zu einer Null-Linien-Drift. All diese apparativen Fehler müssen durch genaue Justierung eliminiert werden.
2. Die Driftwinkel sind von der Heizgeschwindigkeit abhängig, da diese das Gegenspiel Temperaturdifferenz/Temperaturausgleich wesentlich beeinflusst.
3. Ein mit einem Wärmeumsatz verknüpfter Vorgang verändert im allgemeinen auch die thermischen Stoffeigenschaften. Die Driftwinkel sind daher vor und nach dem DT-Ausschlag nicht identisch (Abb. 7). Bei einem Schmelzvorgang entspricht beispielsweise der Winkel  $\beta$  der Differenz Referenz/Probe<sub>fest</sub> der Winkel  $\gamma$  der Differenz Referenz/Probe<sub>flüssig</sub>.

Die Veränderung der thermischen Eigenschaften durch einen Phasenübergang erlaubt die Bestimmung der Wärmekapazitätsänderung durch einen Wärmevorgang aus der Driftwinkeldifferenz vor und nach dem DT-Ausschlag. Umgekehrt bedeutet dies jedoch, daß selbst die idealste Bezugssubstanz zu einer Drift führen muß. Sie macht ja selber im kritischen Temperaturgebiet keinen Phasenwechsel durch, kann daher entweder nur vor oder nur nach der Probereaktion mit dieser thermisch identisch sein.

Ein Trost mag sein, daß die Driftwinkel auch bei bewußt großen Kapazitätsdifferenzen zwischen den beiden Proben recht klein sind, und zudem sind auch die Veränderungen der Wärmekapazität bei Feststoffumwandlungen recht klein. Glatte, schöne DTA-Kurven lassen sich daher meist erreichen.

Wir stellen also fest, daß während einer Wärme-reaktion die spezifische Wärme der Substanz ändert, dementsprechend der Driftwinkel  $\beta \neq \gamma$  sein muß. Diese Eigenschaftsänderung läuft während der Reaktion proportional zum Umsetzungsgrad, was zu einem stetigen Übergang der  $\beta$ -Neigung in die  $\gamma$ -Neigung führt (---Linie, Abb. 7). Die Folge davon muß sein, daß nach dem Ausschlag nicht nur eine andere Null-Linien-Drift ( $\gamma$ ), sondern scheinbar auch eine neue Null-Lage der Differenzlinie auftritt.

In der Tat wird diese Basisverschiebung immer wieder beobachtet ( $a$ , Abb. 7). In ihr steckt, genau wie im Driftwinkel, die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Bezugssubstanz. Weil sich jedoch während der Wärmereaktion die Wärmekapazität der Bezugssubstanz nicht ändert, ist die Basisverschiebung

direkt eine Funktion der Wärmekapazitätsänderung der Probe während der Umwandlung und von der Bezugssubstanz weitgehend unabhängig.

Alle bisherigen Überlegungen bezogen sich auf einseitigen Temperaturgang, auf Aufheizen oder Abkühlen. Bei Temperaturumkehr in einem zyklischen Auf... Ab... Auf...-Programm tritt parallel zur Temperaturrichtungsänderung eine Welle in der DT-Grundlinie auf: die Umschaltwelle (Abb. 8).

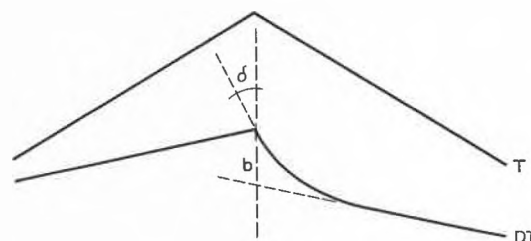


Abb. 8

Auch dieser Effekt ist durch die Wärmekapazitätsdifferenz Probe/Bezugssubstanz bedingt. Die Ampulle mit größerer Wärmekapazität wurde weniger warm beim Aufheizen, jetzt, beim Abkühlen, verzögert die größere Kapazität das Kälterwerden. Dies bedingt nicht nur einen Richtungswechsel der Drift, sondern auch eine doppelte Kompensation der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bezugssubstanz bei Temperaturrichtungswechsel. Bei einer drifffreien DT-Basislinie tritt selbstverständlich keine Umschaltwelle auf. Die Umschaltwellenhöhe ( $b$ , Abb. 8) ist also ein weiteres Maß für die Differenz der Wärmekapazitäten Probe/Bezugssubstanz. Bei vollem zyklischem Arbeiten treten zwei Umschaltwellen auf, die obere beim Wechsel Heizen-Kühlen, die untere beim Übergang Kühlen-Heizen. Die beiden Wellen sind nicht identisch, da sie sich auf einen verschiedenen Probezustand beziehen. Die Differenz der beiden Wellenhöhen ist wiederum eine Funktion der Veränderung der Wärmekapazität der Probe beim Phasenwechsel.

Die Umschaltwellen sind nicht symmetrisch. Oben tritt im Umschaltmoment ein scharfer Knick auf, unten dagegen ein langsames Einlaufen ( $e$ -Funktion) in die neue Driftrichtung. Im Wellenwinkel  $\delta$  (Abb. 8) steckt die Wärmeleitfähigkeit der beiden Substanzen. Im Gegensatz allerdings zum Anstiegswinkel ( $\alpha$ ) des DT-Ausschlages, der, wie bei der Flächenauswertung gezeigt wurde, ein Maß für die thermische Leitfähigkeit der Probe ist, ist der Neigungswinkel der Umschaltwelle durch die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten Probe/Referenz gegeben. Bei der oberen Umschaltwelle wird die thermische Leitfähigkeit der Probe nach der Reaktion, bei der unteren Welle vor der Reaktion erfaßt.

Abb. 9 zeigt als Zusammenfassung ein schematisches DTA-Diagramm mit all seinen Auswertmöglichkeiten:

