

# Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen an einem smektischen flüssigen Kristall mit mehreren Mesophasen

G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent und F. Schneider

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische  
und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29 a**, 728–732 [1974]; eingegangen am 15. Februar 1974)

*Electric Conductivity Studies on a Smectic Liquid Crystal with Several Mesophases*

3-[N-(p-Ethoxybenzylidene)-amino]-6-n-butylpyridine (ÄBBP) exhibits one nematic and two smectic mesophases. The electric conductivity of ÄBBP is studied as a function of temperature and is found to be strongly anisotropic in the smectic phases. The value parallel to the smectic layers is up to ten times higher than in the perpendicular direction. The parallel and perpendicular conductivities give different energies of activation, which is discussed on the basis of the McMillan theory.

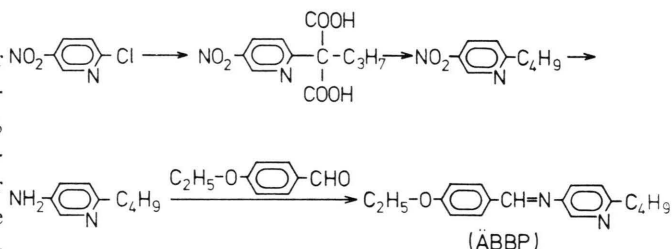
## 1. Einleitung

Smektische flüssige Kristalle weisen neben der bevorzugten Parallelorientierung der Moleküllängsachsen, wie sie auch in nematischen Phasen auftritt, als besonderes Kennzeichen eine schichtenartige Anordnung der Moleküle auf. Diese Schichtenstruktur führt dazu, daß die Wechselwirkung der Moleküle innerhalb der Schichten sehr viel größer als senkrecht dazu ist. Daher lassen sich, wie das Beispiel des Terrassentropfens<sup>1</sup> zeigt, diese Schichten relativ leicht gegeneinander verschieben, während senkrecht dazu hohe Viskositäten auftreten. Dementsprechend ist in smektischen Phasen eine starke Anisotropie der Beweglichkeit der Moleküle zu erwarten. So ergeben Kernresonanzuntersuchungen der Diffusionsgeschwindigkeit eine wesentlich höhere Beweglichkeit parallel zu den Schichten als senkrecht dazu<sup>2</sup>. Die Untersuchungen von Carr<sup>3</sup> und Rondelez<sup>4</sup> lassen auch für die elektrische Leitfähigkeit ein ähnliches Verhalten erwarten.

Es erscheint daher interessant, an einem smektischen flüssigen Kristall eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vorzunehmen. Als flüssiger Kristall wird das kürzlich von Champa<sup>5, 6</sup> angegebene 3-[N-(p-Äthoxybenzyliden)-amino]-6-n-butylpyridin (ÄBBP) verwendet, das einen nematischen und zwei smektische Phasenbereiche aufweist und die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen bei relativ niedrigen Temperaturen gestattet.

## 2. Darstellung und Eigenschaften des flüssigen Kristalls

Die Darstellung des 3-[N-(p-Äthoxybenzyliden)-amino]-6-n-butylpyridin (ÄBBP) erfolgt auf dem von Champa<sup>5</sup> angegebenen Reaktionsweg:



ÄBBP wird zur Reinigung im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Substanz wird anhand der NMR- und MS-Spektren identifiziert. Die gaschromatographisch ermittelte Reinheit beträgt mehr als 99%.

Die Umwandlungspunkte zwischen den einzelnen Mesophasen des ÄBBP werden durch eine Differential-Thermoanalyse (Abb. 1) ermittelt:

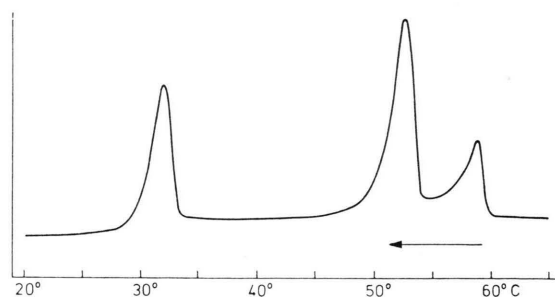
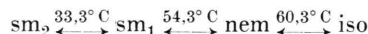


Abb. 1. DTA-Kurve (Abkühlung) von ÄBBP.

Die optische Beobachtung der Umwandlungspunkte an einer im Vakuum abgeschmolzenen Probe ergibt weitgehend übereinstimmende Werte, wobei sich zeigt, daß die Umwandlung in einem relativ großen Temperaturintervall von 1 bis 2 K erfolgt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

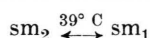
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bei tiefen Temperaturen setzt eine langsame Kristallisation des ÄBBP ein, beispielsweise innerhalb von 10 min bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . Die kristallinen Proben ergeben in der Differential-Thermoanalyse, offenbar abhängig von den Kristallisationsbedingungen, Schmelzpunkte bei  $31,5$  oder  $39,2^{\circ}\text{C}$ , die möglicherweise von zwei verschiedenen kristallinen Modifikationen des ÄBBP herrühren.

Die von Champa<sup>6</sup> angegebene DTA-Kurve zeigt bei  $39^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zu den beiden anderen Umwandlungspunkten eine wesentlich höhere Umwandlungsenthalpie, während die in der vorliegenden Arbeit ermittelte DTA-Kurve für alle drei Umwandlungspunkte ähnliche Enthalpiewerte ergibt. Die bei  $39^{\circ}\text{C}$  auftretende Umwandlungsenthalpie entspricht vielmehr den hier bei  $31,5$  bzw.  $39,2^{\circ}\text{C}$  auftretenden Schmelzenthalpien, so daß es sich bei dem von Champa angegebenen Umwandlungspunkt



wahrscheinlich um einen Schmelzpunkt handelt.

Eine Klassifikation der smektischen Phasen des ÄBBP ist bisher nicht bekannt.

### 3. Experimentelles

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich verschiedener Mesophasen eines flüssigen Kristalls erfordert ein Meßverfahren, das die Bestimmung von Leitfähigkeiten über einen großen Bereich bis hinab zu äußerst geringen Werten gestattet. Um eine Polarisierung der Elektroden zu vermeiden, wird zweckmäßigerweise eine Wechselspannungsmethode angewendet. Da sich die üblichen Meßbrücken für die auftretenden geringen Leitfähigkeiten schlecht eignen, wird die in einer früheren Arbeit beschriebene Meßmethode verwendet<sup>7</sup>.

Bei diesem Verfahren wird die Leitfähigkeit der Probe über den Spannungsabfall an einem zu der Meßzelle in Serie geschalteten Vergleichswiderstand gemessen (Abbildung 2). Durch phasenempfind-

liche Gleichrichtung wird der zur Ausgangsspannung des Operationsverstärkers in Phase befindliche Anteil des Spannungsabfalls bestimmt. Die Meßfrequenz ( $1-30\text{ Hz}$ ) wird in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit so gewählt, daß der Imaginärteil des Spannungsabfalls höchstens 10% des Realteils beträgt. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß im Bereich geringer Leitfähigkeiten bei der hier gewählten Meßfrequenz der Imaginärteil des Probenleitwertes weitgehend durch die Zellkapazität und nicht durch Polarisierungseffekte an den Elektroden bedingt wird. Unter diesen Bedingungen gibt der Lock-in-Verstärker bei kleinen Werten des Vergleichswiderstandes direkt den zu ermittelnden Realteil der Probenleitfähigkeit an. Läßt man eine Phasendrehung von  $45^{\circ}$  an der Probe zu, so führt eine Abschätzung der unteren Meßgrenze der Leitfähigkeit für eine mittlere Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon \approx 7$  bei der geringsten Meßfrequenz des Verstärkers ( $\nu = 0,2\text{ Hz}$ ) entsprechend  $\kappa = 2\pi\nu\epsilon\epsilon_0$  zu einem Wert von  $10^{-12}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Die Meßzelle, die sich in einem thermostatisierten Quarzzylinder befindet, besteht aus zwei Molybdänhalbzylindern im Abstand von  $1\text{ mm}$  mit einer Elektrodenfläche von  $3\text{ cm}^2$ . Zur Ausrichtung des flüssigen Kristalls dient ein drehbarer Elektromagnet (Bruker B-E20 C8), dessen Feldstärke  $11,5\text{ kG}$  beträgt. Der Winkelnulldpunkt der Magnetfeldrichtung bezüglich des elektrischen Feldes in der Meßzelle wird durch Leitfähigkeitsmessungen im nematischen Bereich derart bestimmt, daß zu dieser Winkelstellung symmetrische Magnetfeldorientierungen gleiche Leitfähigkeit ergeben.

Als Schiffische Base unterliegt ÄBBP leicht der Hydrolyse. Vor jeder Messung wird es daher in ein Kugelrohr destilliert, in dem sich gegebenenfalls der zuzusetzende Elektrolyt Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) befindet. Nach dem Umfüllen der Lösung in das Meßgefäß wird dieses sofort evakuiert und eine Stunde lang auf  $70^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Hierbei wird aufgenommenes Wasser abdestilliert und wahrscheinlich werden die bereits entstandenen Hydrolyseprodukte Äthoxybenzaldehyd und Butylaminopyridin wieder zum ÄBBP umgesetzt. Da die in der evakuierten Zelle sich bildenden Blasen eine genaue Leitfähigkeitsbestimmung unmöglich machen, wird zur Messung trockener Stickstoff unter geringem Überdruck in die Zelle geleitet.

### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird sowohl am ÄBBP ohne Zusatz (Meßreihe II) als auch mit einem Zusatz von etwa  $0,7\%$  TBAP (Meßreihe I) ermittelt. Durch den Zusatz des

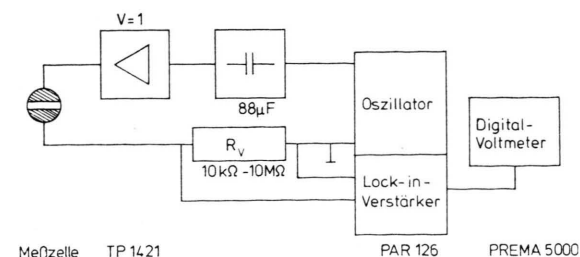


Abb. 2. Meßanordnung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Salzes erhöht sich die Leitfähigkeit auf das 300fache, wodurch Messungen im Bereich der smektischen Phase 2 möglich werden. Weiterhin kann auf diese Weise untersucht werden, ob unterschiedliche Ionen zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit führen.

Abbildung 3 zeigt die gemessenen Leitfähigkeitswerte in logarithmischer Darstellung über der rezi-

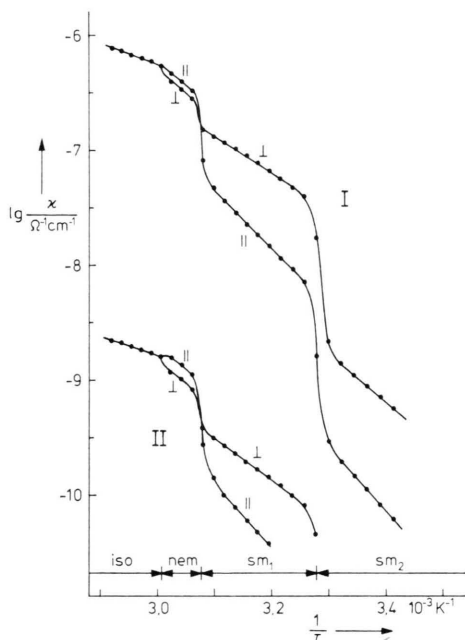


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von ÄBBP ohne (II) und mit einem Zusatz von 0,7% TBAP (I) bei paralleler und senkrechter Richtung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld.

proken Temperatur. Angegeben sind die Leitfähigkeiten  $\kappa_{||}$  und  $\kappa_{\perp}$  bei paralleler und senkrechter Lage der Magnetfeldrichtung zum elektrischen Feld. Die Leitfähigkeitswerte werden jeweils bei einer Magnetfeldrichtung bei 70 °C beginnend bis herab zu 20 °C ermittelt. Es ist zu erwarten, daß die Ausrichtung, die im Bereich der nematischen Phase durch das Magnetfeld bewirkt wird, bei Abkühlung auch im Bereich der smektischen Phase erhalten bleibt.

Nach der Messung der Leitfähigkeiten bei senkrechter Magnetfeldrichtung werden die anfänglichen Messungen bei paralleler Magnetfeldrichtung wiederholt und der Mittelwert gebildet. Die beiden Messungen ergeben im Bereich der isotropen, nematischen und smektischen Phase 1 auf einige Prozent übereinstimmende Werte. Dagegen liegen die Meß-

werte im Bereich der smektischen Phase 2 bei der zweiten Messung um 50% über den Werten der ersten Messung. Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine Verschiebung des Umwandlungspunktes  $sm_2 \longleftrightarrow sm_1$  um ca. 2 K während der mehrere Stunden dauernden Messungen zurückzuführen.

Bei der in Abb. 3 gewählten Auftragung ergeben sich im Bereich der einzelnen Phasen Geraden, aus denen sich die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungs-

| Phase  | Magnetfeldrichtung | $E_a/\text{kcal mol}^{-1}$ |              |
|--------|--------------------|----------------------------|--------------|
|        |                    | Meßreihe I                 | Meßreihe II  |
| iso    | —                  | 8                          | 7            |
| nem    | $\parallel, \perp$ | 19                         | $\approx 20$ |
| $sm_1$ | $\parallel$        | 23                         | 26           |
| $sm_1$ | $\perp$            | 15                         | 16           |
| $sm_2$ | $\parallel$        | 25                         | —            |
| $sm_2$ | $\perp$            | 19                         | —            |

Tab. 1. Aktivierungsenergien.

energien ermitteln lassen. Im Bereich der Phasenumwandlungen wird eine starke Änderung der Leitfähigkeitswerte oder zumindest eine Änderung der Steigung der Geraden beobachtet. Die sich ergebenden Umwandlungspunkte liegen um etwa 1 K tiefer als die mit der Differential-Thermoanalyse bestimmten Werte.

Beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase ändert sich die mittlere Leitfähigkeit nur wenig, jedoch erhält man für die beiden Meßreihen I und II im nematischen Bereich eine um mehr als 10 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie. Entsprechende Untersuchungen am N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA)<sup>7</sup> ergeben ebenfalls einen Unterschied der Aktivierungsenergien in der isotropen und der nematischen Phase sowohl für die Leitfähigkeit bei mittleren Konzentrationen als auch bei unendlicher Verdünnung. Die Differenz der Aktivierungsenergien kann daher, ebenso wie auch vermutlich beim ÄBBP, nicht auf eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades des zugesetzten Salzes zurückgeführt werden, sondern ist in einem Unterschied der Temperaturabhängigkeit der effektiven Viskosität und des Einflusses der dielektrischen Relaxation zu suchen.

Das Anisotropieverhältnis  $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$  beträgt in der nematischen Phase mit Elektrolytzusatz etwa 1,15, während für die reine Phase 1,3 gemessen wird. Einen ähnlichen Unterschied des Anisotropieverhältnisses mit und ohne Elektrolytzusatz findet man auch beim MBBA<sup>7-9</sup>. Untersuchungen des An-

isotropieverhältnisses bei Zusatz einer Reihe von Tetraalkylammoniumpikraten und -perchloraten ergeben dagegen nur eine vergleichsweise kleine Variation des Anisotropieverhältnisses<sup>10</sup>. Daher ist anzunehmen, daß sowohl beim MBBA als auch beim ÄBBP der Ladungstransport in der reinen Phase durch Ionen bewirkt wird, deren Beweglichkeit sehr viel stärker durch die Orientierung des flüssigen Kristalls beeinflußt wird.

Eine genaue Bestimmung des Anisotropieverhältnisses  $V$  in der nematischen Phase durch unmittelbar aufeinander folgende Messungen der Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit ergibt bei abnehmender Temperatur zunächst einen geringen Anstieg und dann einen leichten Abfall zum Umwandlungspunkt zur smektischen Phase 1 hin (Tabelle 2). Ähnliche

| $t/^{\circ}\text{C}$ | $V$   |
|----------------------|-------|
| 58,5                 | 1,153 |
| 57,5                 | 1,159 |
| 56,5                 | 1,158 |
| 55,5                 | 1,151 |
| 54,5                 | 1,140 |

Tab. 2. Anisotropieverhältnis von ÄBBP mit 0,7% TBAP.

Beobachtungen werden von Rondelez<sup>4</sup> an den flüssigen Kristallen p-n-Octyloxybenzoesäure und N-(4'-n-Dodecyloxybenzyliden)-2-chlor-1,4-phenylendiamin gemacht und durch das Auftreten von cybotaktischen Gruppen mit smektischer Struktur in der nematischen Phase erklärt.

Eine genaue Untersuchung dieser Vorumwandlungsphänomene wird dadurch erschwert, daß bei einer weiteren Erniedrigung der Temperatur bereits die Umwandlung zur smektischen Phase einsetzt. Optische Beobachtungen zeigen, daß in diesem Temperaturbereich Mischungen zwischen der nematischen und der smektischen Phase entstehen. Anhand der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich das Auftreten dieser Mischungen dadurch erkennen, daß die Leitfähigkeit nach dem Drehen der Magnetfeldrichtung um  $90^{\circ}$  aus der Parallellage zunächst sehr schnell sinkt und anschließend langsam, unter Umständen über den Anfangswert hinaus, wieder ansteigt. Die anfängliche Verminderung der Leitfähigkeit kann durch die schnelle Umorientierung des nematischen Teils der Probe erklärt werden, während sich der Anstieg auf eine langsame Umorientierung der smektischen Probenbereiche zurückführen läßt. Unterhalb  $48^{\circ}\text{C}$  läßt sich nach einer Drehung der Magnetfeldrichtung keine Änderung der Leitfähigkeit mehr beobachten.

Bei der Umwandlung der nematischen Phase in die smektische Phase 1 verringert sich die Parallelleitfähigkeit auf ein Sechstel, während die Senkrechtleitfähigkeit nur auf die Hälfte absinkt, so daß sich Anisotropieverhältnisse ergeben, die erheblich kleiner als eins sind. Im Bereich der smektischen Phase sinkt das Anisotropieverhältnis mit abnehmender Temperatur bei der Meßreihe mit Elektrolytzusatz von 0,35 auf 0,17 ab. In der reinen Phase (Meßreihe II) betragen die entsprechenden Anisotropieverhältnisse 0,45 und 0,19, d. h. die Leitfähigkeit des reinen flüssigen Kristalls zeigt im Gegensatz zum Verhalten in der nematischen Phase die schwächere Anisotropie. Die auftretenden Anisotropieverhältnisse sind sehr viel geringer als der von Carr<sup>3</sup> für p-[N-(p-Methoxybenzyliden)-amino]-zimtsäureäthylester angegebene Wert von 0,5.

Nach der Theorie von McMillan<sup>11</sup> läßt sich die Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit der smektischen Umgebung durch ein der Schichtenstruktur entsprechendes periodisches Potential beschreiben. Unter der Annahme, daß auch die Ladungsträger bei einer Bewegung senkrecht zu den Schichten eine entsprechende Energiebarriere überwinden müssen, führt dieses zu einer erheblich höheren Aktivierungsenergie für die Parallelleitfähigkeit. In Übereinstimmung mit diesem Modell beobachtet man experimentell bei der Meßreihe mit Elektrolytzusatz (I) eine um  $8 \text{ kcal/mol}^{-1}$  höhere Aktivierungsenergie der Parallelleitfähigkeit, während die Differenz bei der Meßreihe II mit  $10 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bemerkenswerterweise nur wenig größer ist.

Beim Übergang zur smektischen Phase 2, bei der nur die Leitfähigkeit des ÄBBP mit Elektrolytzusatz untersucht wird, nehmen sowohl die Parallel- als auch die Senkrechtleitfähigkeit sehr stark ab, wobei das Anisotropieverhältnis etwa erhalten bleibt. Die Differenz der Aktivierungsenergien stimmt etwa mit dem in der smektischen Phase 1 gemessenen Wert überein, so daß sich das Anisotropieverhältnis weiter verringert und bei  $20^{\circ}\text{C}$  einen Wert von etwa 0,1 annimmt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Winkel  $\Theta$  zwischen Magnetfeldrichtung und elektrischem Feld muß vor jeder neuen Winkelseinstellung die Probe zur Ausrichtung in den nematischen Bereich ( $55^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt und wieder auf die Meßtemperatur von  $35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden. Da sich durch dieses Verfahren sowohl die mittlere

Leitfähigkeit als auch das Anisotropieverhältnis langsam ändern, werden zur Korrektur mehrfach die Werte der Parallel- und der Senkrechtleitfähigkeit ermittelt. Die auf mittlere Werte der Leitfähigkeit und des Anisotropieverhältnisses korrigierten Messungen sind in Abb. 4 wiedergegeben. Zum Ver-

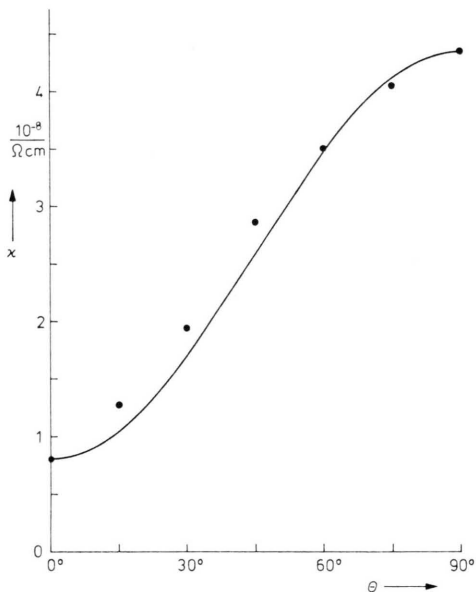


Abb. 4. Winkelabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der smektischen Phase I von ÄBBP mit 0,7% TBAP bei 35 °C.

gleich ist eine  $\cos^2 \theta$ -Funktion durch den 0°- und 90°-Wert gelegt. Die auftretenden Abweichungen zwischen Meßpunkten und Vergleichskurve können wahrscheinlich nicht allein auf die Unsicherheit der Meßwerte zurückgeführt werden. Die Unterschiede lassen sich sicher nicht durch den Einfluß der Zellgeometrie<sup>12</sup> auf die elektrischen Eigenschaften erklären, da sich dabei Abweichungen zu kleineren Leitfähigkeitswerten ergeben müßten. Möglicherweise steigen die Elastizitätskoeffizienten in der Nähe des Umwandlungspunktes zur smektischen Phase so stark an<sup>13-16</sup>, daß die verwendete Magnetfeldstärke bei dem gewählten Elektrodenabstand nicht ausreicht, um unabhängig von der Magnetfeldorientierung eine homogene Ausrichtung zu bewirken.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob die hier gefundene Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten charakteristisch für smektische Phasen ist und inwieweit die verschiedenen smektischen Modifikationen das Leitfähigkeitsverhalten beeinflussen. Darüber hinaus dürfte es interessant sein, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Form und Größe zugesetzter Ionen in smektischen Phasen zu ermitteln.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. W. U. Müller für seine Hilfe bei der Durchführung der Differential-Thermoanalysen.

<sup>1</sup> I. G. Chistyakov, Soviet Phys. Uspekhi **9**, 551 [1967].

<sup>2</sup> J. A. Murphy, J. W. Doane, Y. Y. Hsu u. D. L. Fishel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**, 133 [1973].

<sup>3</sup> E. F. Carr, Phys. Rev. Letters **24**, 807 [1970].

<sup>4</sup> F. Rondelez, Solid State Comm. **11**, 1675 [1972].

<sup>5</sup> R. A. Champa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 175 [1972].

<sup>6</sup> R. A. Champa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **19**, 233 [1973].

<sup>7</sup> G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **75**, 1231 [1971].

<sup>8</sup> D. Diguët, F. Rondelez u. G. Durand, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. B **271**, 954 [1970].

<sup>9</sup> F. Rondelez, D. Diguët u. G. Durand, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **15**, 183 [1971].

<sup>10</sup> G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **76**, 1107 [1972].

<sup>11</sup> W. L. McMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 [1971].

<sup>12</sup> G. Heppke u. F. Schneider, Ann. Physik **29**, 271 [1973].

<sup>13</sup> H. Gruler, Z. Naturforsch. **28a**, 474 [1973].

<sup>14</sup> L. Cheung u. R. B. Meyer, Phys. Letters **43 A**, 261 [1973].

<sup>15</sup> L. Cheung, R. B. Meyer u. H. Gruler, Phys. Rev. Letters **31**, 349 [1973].

<sup>16</sup> L. Léger, Phys. Letters **44 A**, 535 [1973].