

Zur Geschichte und Bedeutung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger

Von Dr. M. BÖGEMANN, Leverkusen

Eingeg. 10. Februar 1938

Am 16. November 1937 waren 25 Jahre seit dem Tage verstrichen, an dem die erste Anmeldung auf dem Gebiete der organischen Vulkanisationsbeschleuniger(1) zum Patent eingereicht wurde. Seit der Entdeckung der Vulkanisation des Kautschuks durch Goodyear im Jahre 1839 hat keine Erfindung eine so grundlegende Bedeutung für die Gummiindustrie gehabt.

Substanzen anorganischer Natur, in der Hauptsache Oxyde von Metallen wie Calcium, Magnesium und Blei, hatte man schon frühzeitig zur Abkürzung der ziemlich langen und recht unwirtschaftlichen Vulkanisationszeit benutzt; sie entsprachen aber nicht den Anforderungen, waren zu teuer und brachten keine wesentliche Verbesserung der Waren.

Bei den Arbeiten über synthetischen Kautschuk in den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld unter Leitung von Dr. *Fritz Hofmann* machte man die merkwürdige Beobachtung, daß die synthetischen Kautschukarten, die durch Polymerisation von Butadienkohlenwasserstoffen erhalten worden waren, kaum oder nur sehr schlecht vulkanisieren wollten; außerdem waren sie an der Luft sehr wenig beständig, nahmen leicht Sauerstoff auf und verharzten. Auch bei natürlichem Kautschuk hatte man schon eine gewisse, aber geringe Anfälligkeit gegen Oxydation beobachtet, doch war das Problem des Schutzes gegen Oxydation, da nicht dringend, so gut wie gar nicht bearbeitet worden.

Zwar hatten *Wo. u. Wa. Ostwald* (2) (1908 und 1909) zwei deutsche Patente erhalten, nach denen das Erhärten und Brüchigwerden von Kautschuk und Gummiwaren verhindert werden sollte. Das Verfahren bestand darin, daß Kautschuk oder fertige Gummiwaren mit neutralen oder basischen aromatischen Verbindungen wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin usw. behandelt wurden (3). Die Patente wurden aber fallen gelassen, da das Gutachten eines technischen Kautschuklaboratoriums ihnen alle praktische Verwendbarkeit absprach.

Auf der Suche nach geeigneten Mitteln, die Polymerisate von Butadienkohlenwasserstoffen beständiger gegen die Oxydation zu machen und die Verharzung zu verhüten, setzte man in Elberfeld diesen Produkten Basen wie Anilin, Chinolin und Piperidin zu. Hierbei fanden *Hofmann u. Gottlob* (4) außer der oxydationshemmenden Wirkung, daß die Proben, die Piperidin enthielten, sich überraschend gut vulkanisieren ließen. Die Versuche wurden sofort auf natürlichen Kautschuk ausgedehnt, und auch hier konnte durch Zugabe kleiner Mengen solcher Basen wie Piperidin eine sehr viel schnellere Vulkanisation erzielt werden. Daraufhin meldeten die Farbenfabriken ein Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation natürlicher und künstlicher Kautschukarten mit Hilfe von Piperidin und seinen Homologen zum Patent an. Es war dies die deutsche Anmeldung F. 35518, Kl. 39b, die zum D. R. P. 265221 führte.

Da sich aber die Verwendung der freien Basen in der Gummitechnik als undurchführbar erwies, untersuchten *Hofmann u. Gottlob* Derivate dieser Basen, die nicht mehr

flüchtig waren, und fanden, daß die Harnstoffe, Benzaldehydkondensationsprodukte und vor allem die Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte, die Dithiocarbamate, vorzügliche Beschleuniger waren (5).

In der damaligen Zeit stellte Piperidin aber ein viel zu teures Rohmaterial für die Herstellung von Beschleunigern dar; billigere und leichter zugängliche Ausgangsstoffe fand man dann in den aliphatischen Aminen und nahm ein Patent (6), welches als Beschleuniger schwerflüchtige Derivate leichtflüchtiger Basen und schwerflüchtige aliphatische Basen schützt, z. B. dimethylthiocarbaminsaures Dimethylamin, Tetramethylendiamin usw.

Die weiteren Untersuchungen (*Hofmann, Gottlob, Bögemann*) zeigten dann, daß ganz allgemein starke Basen, deren Dissoziationskonstante größer als $1 \cdot 10^{-8}$ ist, oder Derivate des Ammoniaks, die bei Vulkanisationstemperatur dissoziieren, gute Beschleuniger sind (7). Unter den Schutzmfang dieses Patentes fallen u. a. Produkte wie Aldehydammoniak und Hexamethylentetramin.

So kam man kurz vor dem Weltkrieg zu den ersten in die Gummiindustrie eingeführten Vulkanisationsbeschleunigern, die unter dem Namen Vulkacit auf den Markt gebracht wurden. Die Produkte konnten sich aber nur langsam durchsetzen. Die Arbeiten auf diesem Gebiete konnten in Deutschland erst einige Jahre nach dem Kriege wieder aufgenommen werden, wodurch viel wertvolle Zeit verloren ging. Erst nach dem Kriege wurde es bekannt, daß unabhängig von den Arbeiten in Deutschland *Oenslager* (8) bereits 1906 in Amerika bei der Diamond Rubber Co. organische Vulkanisationsbeschleuniger gefunden und angewendet hatte. Er hatte die Aufgabe, aus billigen und schlecht vulkanisierenden Wildkautschuksorten ebenso gute Vulkanisate wie aus bestem Parakautschuk herzustellen. Dies gelang ihm zuerst mit Anilin, dann mit Diphenylthioharnstoff. Thiocarbanilid war der erste in Amerika in großem Maßstab hergestellte und benutzte Beschleuniger. Die Versuche wurden streng geheimgehalten und kamen erst lange nachdem die deutsche chemische Industrie mit Vulkanisationsbeschleunigern auf dem Markt war der Allgemeinheit zugute. Als nächster folgte in England *Peachey*, der sich die Verwendung von p-Nitrosodimethyl-anilin (9) und von Kondensationsprodukten aus aromatischen Aminen und Formaldehyd (10) schützen ließ. Nachdem man einmal den Wert der Vulkanisationsbeschleuniger erkannt hatte, begannen die Chemiker auf der ganzen Welt sich mit ihnen zu befassen, eine rege Erfindertätigkeit setzte ein, unzählige Patente erschienen, und eine große Zahl von Vulkanisationsbeschleunigern wurde angeboten. Auf die Einzelheiten der weiteren Entwicklung kann hier aus Raumangel nicht näher eingegangen werden. Das Wichtigste hierüber findet man in der einschlägigen Literatur (11).

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß *Hofmann u. Gottlob* zwar als erste Dithiocarbamate benutztten, doch war ihnen der Einfluß des Zinkoxyds noch nicht bekannt. Erst später fand man, daß Zinkoxyd die Wirkung vieler Beschleuniger verbessert. Dies war von großer Bedeutung, denn in der Praxis wird

heute wohl kaum ein Beschleuniger ohne Zinkoxyd verwendet.

Die ersten Beschleuniger, die in den Handel kamen, waren Dithiocarbamate, Aldehydammoniak, Hexamethylentetramin, p-Nitrosodimethylanilin und Diphenylthioharnstoff (Thiocarbanilid). Die Gruppe der Aldehydaminkondensationsprodukte wurde bald vermehrt durch die Kondensationsprodukte gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak und aromatischen Aminen, z. B. Tricrotonyldentetramin, Äthylidenanilin, Butylidenanilin, Heptylidenanilin, Crotonyldenanilin (12, 13), von denen verschiedene sich sehr gut bewährt haben und heute noch in größerem Umfange benutzt werden.

Eine andere Klasse von Beschleunigern, die bald nach dem Krieg auftauchte, waren die Diarylguanidine (14), z. B. Diphenylguanidin, und die Arylbiganide (15); wie o-Tolylbiguanid, die eine Zeitlang die am meisten benutzten Beschleuniger waren und auch heute noch, besonders in Verbindung mit Beschleunigern der Mercaptoarylen-thiazolkategorie, ihre Bedeutung behalten haben.

Von den Reaktionsprodukten der Amine mit Schwefelkohlenstoff fanden in der ersten Zeit die Diarylthioharnstoffe (16) viel Verwendung. Sie sind aber heute fast ganz aus der Gummitechnik verschwunden. Die Additionsprodukte starker Basen und Schwefelkohlenstoff, die Dithiocarbamate, haben dagegen bis heute ihre Bedeutung behalten. Man ging bald dazu über, diese Körper abzuwandeln und kam so zu den Thiuramdisulfiden (17), wie Tetramethylthiuramdisulfid, den Thiurammonosulfiden (18), wie Tetramethylthiurammonosulfid, den Metallsalzen der Dithiocarbaminsäuren (19), wie phenyläthyldithiocarbaminsaures Zink, die alle heute noch als Ultrabeschleuniger benutzt werden. Weniger gut konnten sich die Xanthogenate (20), besonders die Zinksalze, die Xanthogendisulfide und Monosulfide (21) einbürgern.

Ein Wendepunkt in der weiteren Entwicklung der organischen Beschleuniger war das Jahr 1921. In diesem Jahre fanden unabhängig voneinander *Bedford* u. *Sebrell* (22) in Amerika und *Bruni* (23) in Italien, daß Mercaptobenzothiazol, seine Homologen, sein Disulfid und die Metallsalze sehr kräftige Beschleuniger sind, die besonders wertvolle Eigenschaften besitzen. Hiermit ist die Entwicklung auf diesem Gebiete vorläufig zu einem gewissen Abschluß gekommen, eine gänzlich neue Klasse von Beschleunigern ist nicht mehr gefunden worden.

Andererseits ging man daran, an Hand der gemachten Erfahrungen das Gebiet weiter auszubauen. Man versuchte bei zu stark wirkenden Beschleunigern, wie den Dithiocarbamaten und Mercaptoarylenthiazolen, zu Produkten mit gebremster Wirkung bzw. verzögertem Vulkanisations-einsatz und damit größerer Verarbeitungssicherheit zu kommen. Bei den Dithiocarbamaten gelang dies bis zu einem gewissen Grade durch Umsatz der Natriumsalze mit solchen organischen Verbindungen, die reaktionsfähige Halogenatome enthielten. So kam man zu Produkten wie Benzalbisdinethylthiourethan (24), Dinitrophenyldimethylthiourethan (25) usw. Durch Umsetzung von Mercaptobenzothiazolnatrium mit solchen Verbindungen erhielt man z. B. den Mercaptobenzothiazol-2,4-dinitrophenyläther (26), das S-Benzoylmercaptobenzothiazol (27), Benzothiazylsulfenamide (28) usw. Letztere erfüllen in besonders hohem Maße die an einen Beschleuniger mit verzögertem Vulkanisationseinsatz gestellten Anforderungen. Weiterhin ist man dazu übergegangen, Mischungen von zwei oder mehr Beschleunigern zu verwenden, mit denen man nicht eine einfache Summenwirkung, sondern eine gesteigerte Wirkung erhält. Um bei stark wirkenden Beschleunigern die Gefahr der Anvulkanisation zu vermindern, setzte man den Mischungen sog. Bremsmittel

(Antiscorcher), wie Benzoësäure, Salicylsäure, Phthaläureanhydrid (29) usw., zu.

Für die Praxis teilt man die Beschleuniger zweckmäßig nach ihrer Stärke etwa in 4 Gruppen ein, wobei jedoch hervorgehoben werden muß, daß eine scharfe Trennung der einzelnen Gruppen nicht möglich ist.

I. Ultrabeschleuniger.

Dithiocarbamate, Metallsalze von Dithiocarbaminsäure, Thiuramdisulfide, Thiurammonosulfide, Xanthogenate usw.

II. Halbultrabeschleuniger.

Mercaptobenzothiazol und gewisse Aldehydamin-Kondensationsprodukte.

III. Mäßig starke Beschleuniger.

Dibenzothiazyldisulfid, Diarylguanidine, Arylbiganide, Hexamethylentetramin, Aldehydammoniak und die meisten Kondensationsprodukte aus aliphatischen Aldehyden und aromatischen Aminen.

IV. Schwache Beschleuniger.

Triarylguanidine, Diarylthioharnstoffe und die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und aromatischen Aminen.

Über die Wirkungsweise der Beschleuniger ist eine Reihe von Theorien aufgestellt worden, von denen die bekanntesten von *Bedford* (30) und Mitarbeitern und von *Brüni* (31) und *Romani* stammen. Beide Theorien suchen die Erscheinungen durch Bildung von Schwefel in statu nascendi in einer für die Bindung an Kautschuk besonders aktiven Form zu erklären. Beide Theorien vermögen aber die Vorgänge im Kautschuk bei der Vulkanisation in Gegenwart von Beschleunigern nicht restlos aufzuklären. In neuerer Zeit hat noch *Behre* (32) versucht, die Vorgänge auf physikalisch-chemischem Wege zu deuten. Inzwischen ist aber die wissenschaftliche Aufklärung über den inneren Aufbau des Kautschukmoleküls sehr weit fortgeschritten. Man weiß heute, daß Kautschuk aus sehr großen Molekülen besteht, in denen sich dieselbe Atomanordnung immer wiederholt. Bei der Vulkanisation werden die langen kettenförmigen Kautschukmoleküle durch Schwefel miteinander verknüpft, wofür eine Fülle verschiedener Möglichkeiten besteht. Nach dem heutigen Stand unseres Wissens kann man noch keine befriedigende Erklärung dafür geben, warum die Vulkanisationsbeschleuniger die Anlagerung von Schwefel an Kautschuk erleichtern und warum mit verschiedenen Beschleunigern Vulkanisate mit so verschiedenen Eigenschaften entstehen.

Die Anwendung organischer Beschleuniger hat nach und nach zu einer sehr erheblichen Verbesserung der Gummiwaren geführt, insofern sie durch die Abkürzung der Vulkanisationszeit und durch die Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur eine weitgehende Schonung des Kautschuks ermöglichte. Der Rohkautschuk des Handels zeigt erhebliche Unterschiede in seinem Vulkanisationsvermögen, was früher eine sorgfältige Betriebskontrolle nötig machte. Heute erübrigt sich diese, da die Beschleuniger in hohem Maße ausgleichend wirken. Ferner ließ sich die zur Erzielung des Optimums der physikalischen Eigenschaften nötige Schwefelmenge wesentlich herabsetzen. Mit den heute gebrauchten Beschleunigern kann man auf Kautschuk berechnet mit nur 2—4% Schwefel gegenüber 7—10% Schwefel früher auskommen. Mit einigen Ultrabeschleunigern kann man mit der Schwefelmenge noch weiter heruntergehen, Thiuramdisulfide vermögen unter geeigneten Bedingungen sogar eine Vulkanisation ohne freien Schwefel herbeizuführen, da sie im Molekül für die Vulkanisation verfügbaren Schwefel enthalten. Hoher Schwefelgehalt beeinträchtigt bekanntlich die Alterungseigenschaften von Gummiwaren erheblich und führt zu einem Ausblühen des Schwefels, so daß also die durch Beschleuniger ermöglichte Verringerung des

S-Gehaltes sich günstig auswirkt. Man erzielte so ein Abflachen der Vulkanisationskurve (Plateaueffekt) und ermöglicht erst die gleichmäßige Durchvulkanisation dickwandiger Gegenstände. Auch gelang es jetzt, warm vulkanisierte transparente Gummiwaren herzustellen, weiterhin an Stelle der früher zur Herstellung gefärbter Gummiwaren benutzten anorganischen Pigmente, wie Goldschwefel, Eisenoxyd usw., organische Farbstoffe zu benutzen. Ein heute in der Gummiindustrie in größtem Maßstabe benutzter Füllstoff ist der aktive Gasruß, der den Waren erhöhte Kerbzähigkeit, bessere Abreibfestigkeit und größere Strammheit verleiht. Da Ruß aber die Vulkanisation erheblich verzögert, konnte man ihn erst gemeinsam mit organischen Beschleunigern verwenden, sonst wären z. B. Aufbau und Entwicklung der modernen Autoreifen unmöglich gewesen, die bis zu 40% und mehr aktiven Gasruß enthalten und deren Kilometerleistung ein Vielfaches der alten Reifen beträgt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch die Verwendung von organischen Beschleunigern die mechanischen Eigenschaften der Gummiwaren ganz erheblich verbessert werden. Man erzielt größere Haltbarkeit, höhere Zerreißfestigkeit, größere Elastizität, Kerbzähigkeit und Hitzebeständigkeit. Auch der Widerstand gegen Abreibung und Zermürbung ist verstärkt. Von der chemischen Industrie wird der Gummiindustrie eine große Auswahl an Beschleunigern zur Verfügung gestellt, die praktisch allen an sie gestellten Anforderungen genügen.

Die kurze Darstellung der Geschichte der organischen Beschleuniger soll nicht abgeschlossen werden, ohne wenigstens auf eine weitere wichtige Klasse organischer Verbindungen hinzuweisen, die für die heutige Gummiindustrie von großer Bedeutung geworden sind. Es sind dies die sog. Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel. Durch den Einfluß des Lichtes, des Sauerstoffs der Luft und durch dauernde mechanische Beanspruchung erleiden Gummiwaren eine ungünstige Veränderung, sie altern. Die Waren werden mit der Zeit hart, klebrig, verlieren ihre Festigkeit, Elastizität und werden rissig. Substanzen, die die Alterung verbessern, d. h. die Lebensdauer der Gummiwaren erhöhen, sind sekundäre aromatische Amine, Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Aldehyden, Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Ketonen, Phenole usw.

Einige dieser Alterungsschutzmittel zeigen eine besondere Schutzwirkung gegen die sog. Ermüdungserscheinungen, die sich in Gummiwaren zeigen, wenn sie häufig wechselnden Dauerbeanspruchungen ausgesetzt sind, wie z. B. im Autoreifen, und sich durch Bildung feiner Risse und durch Lockerung des Gefüges erkennbar machen. [A. 14.]

Schrifttum.

- (1) Zur Geschichte der organischen Beschleuniger vgl. u. a. C. W. Bedford u. H. A. Winkelmann: *Systematic Survey of Rubber Chemistry*. New York 1923, S. 23; C. C. Davis u. John T. Blake: *The Chemistry and Technology of Rubber*, New York 1937, S. 305; s. a. Karl Memmler: *Handbuch der Kautschukwissenschaften*, Leipzig 1930, S. 350. — (2) Wo. u. Wa. Ostwald, D. R. P. 221310 u. D. R. P. 243346. — (3) Interessante Angaben über die Erfindungsgeschichte in Wo. Ostwald: *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 5. u. 6. Auflage, S. 187, 188, 235. — (4) Gottlob, *Gummi-Ztg.* 80, 303, 326 [1916]. — (5) D. R. P. 266619, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (6) D. R. P. 269512, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (7) D. R. P. 280198, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (8) G. Oenslager, *Organic Accelerators*, Ind. Engng. Chem. 25, 32 [1933]. — (9) Peachey, Brit. Pat. 4263. — (10) Peachey Brit. Pat. 7370. — (11) Siehe (1), ferner *Lufi-Schmelkes*: *Die Chemie des Kautschuks*, Berlin 1925. — (12) D. R. P. 551805, I. G. Farbenindustrie A.-G. — (13) Z. B. Amer. Pat. 1417970, Cadwell-Naugatuck Chem. Co.; Amer. Pat. 1670312, North-Christensen; Amer. Pat. 1780326, Graselli Chem. Co.; Amer. Pat. 1780334, Graselli Chem. Co.; D. R. P. 444441, I. G. Farbenindustrie A.-G. und zahlreiche andere. — (14) Z. B. Amer. Pat. 1411231, Dovan Chem. Co.; Amer. Pat. 1721057, Scott-DuPont. — (15) Brit. Pat. 201885, Bruni-Pirelli. — (16) G. Oenslager loc. cit., Amer. Pat. 1356495, Scott. — (17) Amer. Pat. 1413172, Lorentz-Vanderbilt Co. — (18) Amer. Pat. 1440962/964, Cadwell-Naugatuck Chem. Co. — (19) D. R. P. 380774, Bruni-Pirelli. — (20) Ostromysselski, Chem. Zbl. 1916, I, 703. — (21) Amer. Pat. 1440961/964, Cadwell-Naugatuck Chem. Co.; Amer. Pat. 1735701, Whitby. — (22) Bedford u. Sebrell, Ind. Engng. Chem. 18, 1034 [1921], Amer. Pat. 1544687. — (23) Bruni u. Romani, India Rubber J. 62, 63 [1921]. — (24) Amer. Pat. 1778708, Cadwell-Naugatuck Chem. Co. — (25) Amer. Pat. 1778707, Cadwell-Naugatuck Chem. Co. — (26) Amer. Pat. 1732486, Scott Rubber Service Labor. Co.; Amer. Pat. 1871036, Naugatuck Chem. Co. — (27) Amer. Pat. 2049229, The Rubber Service Labor. Co. — (28) D. R. P. 573570, 587608, I. G. Farbenindustrie A.-G. — (29) Amer. Pat. 2045167, Monsanto Chem. Co.; Amer. Pat. 2084889, DuPont de Nemours; Amer. Pat. 1698715, Nagatuck Chem. Co. und andere mehr. — (30) Bedford u. Scott, J. Ind. Engng. Chem. 18, 126 [1921]; Bedford u. Sebrell, ebenda 18, 1034 [1921]; 14, 25 [1922]; Bedford u. Gray, 15, 721 [1923]. — (31) Bruni u. Romani, Giorn. chim. ind. appl. 3, 196 [1921]. — (32) Behre, Kautschuk 9, 119 [1933]. — (33) Waldo L. Semon, in C. C. Davis u. John T. Blake: *The Chemistry and Technology of Rubber*, S. 414.

Welche Faktoren bestimmen die Güte der zahnärztlichen Amalgame?

Von Dipl.-Ing. H. CHOULANT, Berlin

Aus dem metallograph. Laboratorium der Gold- und Silberscheideanstalt Heimerle & Meule, K.-G., Pforzheim

Eingeg. 5. Oktober 1937

Die Notwendigkeit, ein Mittel zum Füllen der Kavitäten der Zähne zu finden, führte um die Wende des 18. Jahrhunderts zur Einführung der Amalgame in die zahnärztliche Praxis, wobei sich das früher verwendete Blei (daher der Name „Plombe“ von *plumbum*) als höchst unzulänglich erwiesen hatte. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wird ein Amalgam von Taveau bekannt, das aus fein gefeiltem Münzsilber bestand und mit Quecksilber verrieben wurde. Das erste brauchbare Amalgam war das Townsend (1855) und bestand aus 44,5% Ag und 55,5% Sn. Aber erst die aufsehenerregenden Arbeiten von *Black*¹⁾ verhalfen den Amalgame zu der Bedeutung, die sie bis heute in der zahnärztlichen Technik behalten haben. Als erster stellte *Black* die Alterung der Amalgame fest, indem er erkannte, daß durch Feilen die Amalgame gehärtet

werden und die nachfolgende Erwärmung auf die späteren Eigenschaften von Einfluß ist.

In Deutschland ist es vor allem *Witzel*²⁾ gewesen, der auf die Versuchsergebnisse *Blacks* hinwies und durch weitgehende eigene Untersuchungen die Anwendungsmöglichkeit der Amalgame ausbaute. Er und seine Mitarbeiter haben die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Amalgame untersucht. Ihre Ergebnisse haben z. T. noch heute Bedeutung.

1911—1914 folgen dann die grundlegenden Arbeiten von *Joyner* u. *Knight*³⁾, die sich vor allem mit den Alterungerscheinungen der Amalgame beschäftigen, und auf diesen Ergebnissen mit aufbauend veröffentlichten *Tammann*

¹⁾ *Black*, Dental Cosmos 1896—1898.

²⁾ *Witzel*: Das Füllen der Zähne mit Amalgam. Berlinische Verlagsanstalt 1899.

³⁾ *Joyner* u. *Knight*, J. chem. Soc. London 108, 2247 [1913].