

SERİ
SERIE B

CİLT
TOME XXI

SAYI
FASCICULE 1

1971

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ

REVUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES FORESTIÈRES
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



LİGNİN ve KULLANIŞ YERLERİ

Derleyen : Prof. Dr. Savni HUŞ

LİGNİNİN BİTKİ STRÜKTÜRÜNDEKİ ROLÜ

Alkler, su bitkileri yahut su teresi gibi su içerisinde yetişen bitkiler çevrelerinde bulunan su vasıtası ile her yönlerinden hidrostatik bir basınç ile desteklenmektedirler. Bu bakımdan bu tip bitkilerin hücrelerinde bulunan suyun dansitesinin çevrelerindeki suyun dansitesinden pek büyük bir farkı bulunmamaktadır. Bu sebeple su bitkilerinin dokularının kuvvetli ve mukavim bir yapıya sahip olması gerekmemektedir. Bu tip bitkilerin hücre çeperlerinde polisakkaritlerden selüloz ve hemiselüloz bulunmaktadır. Bu polimerler, binlerce şeker moleküllerinin uç uca birleşerek adeta bir inci dizisi meydana getirmek suretiyle oluşurlar. Bu tip zincir demetleri, bitkinin liflerini ve bunların da gevşek bir şekilde adeta bir keçe gibi yekdiğeri üzerine dizilmesi suretiyle de hücre çeperini meydana getirmektedir.

Karada yetişen bitkilerde ise, bitkinin toprağın üst kısmında kalan kısmı hava, yağmur, kar ve şiddetli rüzgâr gibi mekanik tesirlere maruz kalmaktadır. Bununla beraber bazı otlar, maydanoz, marul gibi otumsu bitkilerin hücre çeperlerinde sadece selüloz ve hemiselüloz bulunmakta ve hücrelerinde mevcut olan su, bu bitkileri dik tutarak yapraklarının şişkin bir şekilde kalmasını sağlamaktadırlar. Su kaybı karşısında ise bu bitkiler solmakta ve kurumaktadır. Ancak, topraktan daha yüksek seviyelere ulaşan bitkiler için bu tipteki bir strüktür, bitkiyi ayakta tutmak için zayıf gelmektedir. Nitekim ayçiçeği ve hububat gibi bitkilerin güneşe yönelmiş ağır başlarını tutabilecek desteklenmiş bir gövdeye sahip olmaları gerekmektedir. İşte bu desteklenme görevi, lignin denilen esmerimsi amorf yapıdaki bir eleman tarafından sağlanmaktadır. Bir nevi çimento vazifesini gören lignin, hücre çeperindeki uzun ve ince polisakkarit liflerinin arasındaki boşlukları doldurarak onları birbirine bağlamaktadır. Bu şekilde meydana gelen hücre strüktürü bir nevi çok mukavim ve aynı zamanda elâstiki bir boru ve kap sistemi niteliğindedir. Lignin ayrıca komşu hücreler arasındaki boşluğu da doldurmaktadır. Karada yaşayan bitkilerin çoğunda iki çeşit ligninleşmiş doku görülmektedir. Bunlardan birisi besi suyunu bitkinin bir

kısından diğer kısmına ileten bir nevi boru sistemi, diğeri de bitkiyi ayakta tutan ve boru sistemini yekdiğerine yapıştıran destekleyici dokudur.

Lignin daha çok ağaç ve ağaççıklar gibi odun teşkil eden bitkilerde bulunmakla beraber, buğday sapı, şeker ve bambu kamışları, eğrelti otu, yer fıstığı ve baklagillere giren bitkilerin dokularında da gürmektedir. Keza lignin, alfa bitkisi, kuşkonmaz, pancar, havuç ve etli kökleri yenen bitkilere de odunumsu bir koku kazandırmaktadır.

Ligninin bitki materyeli içerisindeki mevcudiyeti, bunları floroglusin'in alkoldeki % 2 çözeltisine batırıp, sonra da derişik kloridik asitle muamele edilmesini müteakip, canlı bir kırmızı renk vermesi suretiyle anlaşılmaktadır. Ligninin kantitatif olarak tayini de, bitki aksamını % 72 lik sülfirik asitle muamele ederek polisakkaritleri çözeltiye geçirdikten sonra bakiye iskelet maddesinin tartılması suretiyle yapılmaktadır.

LİGNİNİN NİTELİĞİ HAKKINDA ÇEŞİTLİ GÜRÜŐLER

Lignin, değişik disiplinlere mensup bilim adamlarını çeşitli yönlere ilgilendirmektedir. Nitekim, organik kimyacılar ligninin komplekte strüktürünü açıklama yönünden gayret sarfetmektedir. Botanikçiler ise, lignini büyüyen bitkinin metabolizmasında hayati bir rolü bulunan bir faktör ve hücre çeperinin bünyesinde bulunan asli bir eleman olarak görmektedirler. Bitki, patolojistleri, mikrobiyolojistler ve toprak bilimi mensupları da lignini, odunun mantar ve bakteriler vasıtasıyla çürütülmesini müteakip geride kalan ve humus oluşmasını sağlayan değerli bir madde olarak mütalâa etmektedirler. Kâğıt fabrikasyonunda görevli kimya mühendisleri de lignini, iyi bir kalite kâğıt elde edilmesi için selülozdan uzaklaştırılması gereken ve istenilmeyen bir madde olarak görmektedirler. Bu son görüşün, büyük ölçüde kâğıt tüketen memleketler için ekonomik bir önemi bulunmaktadır.

KÂĞİTCİLİKTA LİGNİN

Kâğıt, bilindiği gibi sulandırılmış bitki liflerinin suyunu gidermek ve onları presliyerek ince safihalar haline getirmek ve sonra da kurutmak suretiyle elde edilen bir materyaldir. şayet bu safihalar, gazete kâğıtlarının imalinde olduğu gibi odunu, şlayferlerden geçirerek mekanik bir şekilde liflerine ayırmak suretiyle elde ediliyorsa, bu takdirde çok miktarda lignin ihtiva etmektedirler. Bu tip kâğıtlarda lifler,

yeğdiğerine iyi bir şekilde bağlanmamış olduklarından özellikle yaş durumunda iken zayıf ve kolaylıkla yırtılabilir bir nitelikte olurlar. Bu tip kâğıtlarda keza — ligninin ışık muvacehesinde kimyasal bir değışime maruz kalması sebebiyle — bir renk atma durumu hasil olur. Bu bakımdan kâğıt imalâtçıları odunu kimyasal maddelerle kaynatmak suretiyle lignininden mümkün olduğu kadar ayırtmak isterler. Bu işlem sırasında çok miktarda kimyasal maddelerin harcanması gerekmektedir. Bu sebeple geride yan ürün halinde bir hayli kimyasal madde kalmaktadır.

Lignini odun bünyesinden uzaklaştırmak için başlıca iki metod mevcut bulunmaktadır. Bunlardan birisi sülfıt metodu olup, odun, H_2SO_4 asidinin tuzları ile pişirilerek lignin izole edilmekte, diğeri de kraft metodu olup odun bu kere sodyum hidroksit ve sodyum sülfür çözeltilerinde pişirilmek suretiyle lignin ayırılmaktadır. Sülfıt metodu ile elde edilen koyu renkli lignin çözeltilisine, harcanmış sülfıt çözeltisi veya sülfıt artık suları; kraft selülozu eldesinden meydana gelen esmer renkli çözeltiye de harcanmış sülfat çözeltisi veya sülfat artık suları denilmektedir. Her iki şekilde meydana gelen artık suları teksif edilerek yakıt maddesi olarak kullanılmak suretiyle akıtıldıkları suların kirlenmesi büyük ölçüde önlenabilmektedir. Bu işlem sırasında pişirme çözeltilisini elde etme bakımından lüzumlu olan alkaliyi de geri kazanmak mümkün olmakta ve böylece bir taraftan fabrikanın ısı, buhar ve elektrik enerjisini elde etmeye yardım edilmekte, diğeri taraftan da kimyasal maddenin geri kazanılması sağlanabilmektedir.

FABRİKA ÇEVRESİNDEKİ HAVA VE SUYUN KİRLENMESİ DURUMU

Artık suları yukarıda açıklanan şekillerde bir işleme tabi tutulmasına rağmen maalesef fabrika çevresindeki suların kirletilmesi durumu tamamiyle önlenememektedir. Nitekim bazı eski tip fabrikalarda kimyasal maddeleri geri kazanmak için lüzumlu fırın tesisleri bulunmamakta, diğeri taraftan da selülozun lignin artıklarından temizlenmesi için çok miktarda yıkanması gerektiğinden bu yıkamalarla elde edilen su, fazlaca seyreltik bir durumda bulunduğundan, bunların yakılabilecek bir dereceye getirilip teksif edilmeleri ekonomik olmamaktadır. Böylece fabrikadan uzaklaştırılması gereken bu suların şu veya bu şekildeki bir işlemten sonra mahalli derelere ve nehirlere akıtılması mecburiyeti hasil olmaktadır. Buna ilâveten selüloz elde etme işlemi, ligninin odundan tamamiyle ayırılması için yeterli olmamakta ve beyaz kâğıt elde etmek isteniyorsa bu takdirde ham selülozun meselâ klor ve-

ya klor dioksit gibi kimyasal maddelerle ağartılması gerekmektedir. Bu işlem sırasında meydana gelen ve içerisinde klorlanmış lignin fraksiyonları bulunan seyreltik ağartma çözeltisi de keza çevrenin sularına akıtılmaktadır. Bununla beraber araştırmacılar, suların kirlenme durumunu asgariye indirmek maksadıyla daha elverişli selüloz elde etme yolları bulmaya ve ağartmadaki klorun zararlı etkisini azaltmak suretiyle yıkama sularını yeteri derecede teksif ederek temizlenecek bir duruma getirme imkânları üzerinde çalışmaktadırlar.

Kraft selülozunun elde edildikleri fabrika dolaylarının havası, na-hoş kokularla kirletilmektedir. Pişirme çözeltisinde bulunan kükürt bir kısım lignin ile birleşerek çok fena kokulu olan merkaptanları ve organik sülfidleri meydana getirmektedir. Modern tesislerde eski tip pişirme kazanları yerine devamlı kazanlar kullanma temayülü artmakta ve böylece bu duruma bir çözüm yolu bulmaya çalışılmaktadır.

GERÇEK DOĞAL LİGNİNİN STRÜKTÜRÜ

Gerçek lignin, odundan ancak çok titiz bir çalışma ve mutedil bir metod uygulamak suretiyle tecrit edilebilmektedir. Böylece elde edilen lignin, esmerimtrak sarı renkte, amorf nitelikte, birleşim şekli ve oranları değişik olmakla beraber selüloz, hemiselüloz gibi bileşiminde karbon, hidrojen ve oksijen bulunan bir maddedir. Bitki lifleri, yaklaşık olarak % 45 karbon, % 6 hidrojen ve % 49 oksijen ihtiva etmektedir. Ligninde ise yaklaşık olarak % 65 karbon, % 6 hidrojen ve % 29 oksijen bulunmaktadır.

Selüloz ve hemiselüloz, karbonhidratlardan olup, polisakkaritler veya şeker polimerleri grubuna dahildir. Lignin de büyük polimer moleküllerinden oluşmakta ve fakat selüloz ve hemiselülozdan farklı olarak alifatik ve aromatik grupları ihtiva etmektedir. Ligninin asli ünitesi, benzen halkasına yandan üç karbon atomu zinciri ile bağlanmış olan fenil propandan türevlenmektedir. Bu ünite, aralarında çok çeşitli şekillerde karbon, karbon veya karbon - oksijen - karbon (eter) bağları teşkil etmek suretiyle lignine üç boyutlu ve komplike bir strüktür kazandırır. Bir çok lignin atomik halkalarına (H_3CO_2) formülündeki metoksil grupları bağlanmış bulunmaktadır. Bu metoksil gruplarından bazıları kraft selülozu istihali sırasında kükürt tarafından parçalanarak fena kokular yapan merkaptanları meydana getirirler. Uzun hayat süreleri bulunan bitkilerin metoksil muhtevası yüksektir. Nitekim eğrelti otu veya saman gibi maddelerde metoksil % 10 un altında iken bambu, şeker kamışı ve koniferlere giren ağaç türleri odun-

larında bu miktar, % 14 - 16 arasında, sert odunlarda da % 23 den başlamak üzere değişik oranlarda bulunmaktadır. Lignin muhtevası da odunumsu bitkilerde değişik oranlarda olmak üzere yumuşak ağaç odunlarında % 25 - 30, sert ağaç odunlarında % 20 - 25 dir.

LİGNİNİN KULLANIŞ YERLERİ

Selüloz eldesinde meydana gelen artık sularında lignin ile birlikte bir hayli basit şeker ve şeker asitleri bulunmaktadır. Şeker ve şeker asitleri, agresif bir pişirme sırasında selüloz ve hemiselülozun kısmi bir çözünmesi suretiyle meydana gelmektedir. Bu bileşiklerin büyük bir kısmını kantitatif olarak ve ucuz bir şekilde ligninden ayırılması mümkün olmaktadır. Selüloz eldesinde meydana gelen lignin, önemli derecede kimyasal değişimlere maruz kaldığından genellikle koyu esmer renkte ve bakalite benzer görünüş ve özellikteki bir madde niteliğindedir. Bununla beraber gerek artık sularının ihtiva ettiği maddelerin gerekse bizzat hamselüloz artık sularının bir çok kullanım yerleri bulunmasına ve bu hususta yaklaşık olarak 3.000 patent mevcut olmasına rağmen bunlardan gerçekten faydalı olanının miktarı az bulunmakta ve faydalanma daha ziyade sülfite selülozu artık sularında bulunan lignosulfonatlara inhisar etmektedir.

LİGNO SULFONATLAR VE KULLANIŞ YERLERİ

Koniferlerden elde edilen ve şekerlerden ayırılmış olan lignosulfonatlardan, besin maddelerine aroma kazandırılmasında ve özellikle dondurma ve pasta imalatında kullanılan vanilin elde edilmesinde faydalanılmaktadır. Gerçekten vanilya bitkisinin fasülyelerinden elde edilen tabii vanilyanın yerine geçmek üzere lignosulfonatlardan kazınan vanilya kullanılmakta ise de bu maddenin kokulandırılma ve aroma vermek üzere kullanıldığı yerlerin çok sınırlı oluşu ve hatta dünya ihtiyacının sadece Kanada ve Amerika'da işleyen bir selüloz fabrikasının üretimi ile karşılanabileceği anlaşılmaktadır.

Vanilya'dan yahutta lignosulfonatlardan az miktarda elde edilen organik kimyasal maddeler de, besin maddelerinin konserve edilmesinde ve eczacılıkta faydalanılmaktadır. Sert ağaç odunu lignininden de vanilin elde edilmekte ise de bu tip bir vanilin Syringaldehyd'e benzer maddelerle karışmış bulunmakta ve buna ilâveten metoksil gruplarını ihtiva etmektedir. Bu iki maddenin vanilinden ayırılması çok zor olduğundan işlem, ekonomik olmamakta ve bu sebeple sert odun ligno sulfonatları vanilin elde edilmesinde kullanılmamaktadır.

Bisülfid selülozu istihsalı sırasında organik lignin molekülleri kuvvetli bir şekilde polar sülfamid asit grupları ile birleşmiş bir durumda olduklarından, lignosülfonatlar sodyum, kalsiyum yahutta amonyum tuzları halinde kolaylıkla suda çözünebilmektedirler. Bu maddeler ise sabun veya deterjan özelliğine sahip bulunmaktadırlar. Kirleri temizleme hassasına sahip olan sabun gibi, lignosülfonat çözeltilerinin de inorganik maddeleri ayırtma, çökeltme özelliği bulunmaktadır. Bu özellik ise lignosülfonatlara çok çeşitli ve değerli kullanım yerleri kazandırmaktadır.

Nitekim en önemli kullanım yerlerinden birini petrol kuyularında yapılan sondajlar sırasında meydana gelen çamurun viskozitesinin kontrolü teşkil etmektedir. Bu ameliya sırasında diyamant başlığı olan burgunun toprak ve kayalar arasında işleme sırasında kayaların parçalanması suretiyle meydana gelen ve toz haline gelmiş bulunan kısımların burgunun şaft kısmından uzaklaştırılması gerekmektedir. Lignosülfonat çözeltisi veya doğrudan doğruya ham sülfid artık suyu bu görevi mükemmel bir şekilde yapmakta ve stabil ince bir çamur tabakası teşekkülüne yardım etmek suretiyle koagülasyonu ve köpük teşekkülünü önleyerek bu çamurun kuyu içerisinde dağılmamasını sağlamaktadır.

Lignosülfonatlar ayrıca tuğla, kiremit ve alçı levhalarının imalinde süspansiyondaki maddelerin viskozitesinin kontrolünde, taş malzeme ile yapılmış döşemelerin raspalanması ve parlatılmasında, pepsiditlerin püskürtülmesinde, lâstik imalinde karbonun katlar arasında düzgün bir şekilde dağılmasında ve tekstil sanayiinde boyama işlerinde kullanılmaktadır. Lignosülfonatların bir diğer kullanım şekli, seramik imalinde kullanılan balçığın pürüzsüz kaygan bir yüzey teşkilinin sağlanmasında görülmektedir. Seramik parçaları fırınlandığı zaman organik madde olan lignin yanıp gitmektedir. Lignin keza kurutulmuş ve fakat henüz fırınlanmamış olan çömlüklerin ve porselenin kırılıp dağılmasını da azaltmaktadır.

Lignosülfonat ve sülfid artık sularının çok çeşitli yerlerde bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılması, bunların yapıştırılacak kısımların arasına kolaylıkla nüfuz ederek ve dağılarak onları sıkı ve mukavim bir hale getirmesi özelliğine dayanmaktadır. Bu hassası dolayısıyladır ki lignin, tecrit levhalarının hazırlanmasında, linolium ve taş ve tuğladan yapılmış döşemelerin imalinde, topak halde yapılan hayvan yemlerinin hazırlanmasında (% 4 oranında), kömür tozlarını kullanmak suretiyle yapılan briketlerin imalinde ve demir döküm malzemelerine şekil veren kum sandıklarının, kalıplarının yapımında kullanılmaktadır.

Lignosulfonatlar ve sülfid artık suları keza seramik imalâtında tozların kontrolunda, sentetik gübrelerin hazırlanmasında ve tatbikatında, çimentodan yapılan tuğlaların hazırlanışında öğütülme sırasında ve betonun karıştırılmasında kullanılmaktadır. Beton karıştırılmasında lignosulfonatin rolü, çimentonun içerisinde dağılarak onu sulandırması ve böylece karıştırma ameliyesi sırasında lüzumlu olan su ihtiyacını azaltmasıdır. Bu sayede betonun karıştırılması işi hızlanmakta ve aynı zamanda havanın beton içerisindeki işi kontrol edilebilmektedir.

Lignosulfonatlar bir de toprağı stabilize etmesi dolayısıyla ham yollara dökülmek suretiyle tozu kontrol etmede kullanılmaktadır.

Lignosulfonatlar, çözülmüş haldeki bazı metal iyonlarını ihtiva etmekte ve böylece demir, kalsiyum, bakır, nikel, kalay, alüminyum ve çinko ile suda çözünebilir kompleksler teşkil etmektedir. Bu özelliğı dolayısıyla bazı mineral maddeler bakımından fakir olan topraklara noksan olan mineral maddelerin ilâvesi veya zararlı olanlarının bertaraf edilmesi mümkün olmaktadır. Bu özelliğinden keza endüstride temizleme maddelerinin bileşimine katılmasında ve fabrika buhar kazanlarında sert suların zararlarının kontrol altına alınmasında da faydalanılmaktadır.

Lignosulfonatlar metalürji tatbikatında da kullanılmaktadır. Şöyle ki bazı spesifik minerallerin dağılma ve azalma özelliğine sahip olması ve bu gibi maddeleri de lignosulfonatların ihtiva etmesi bakımından maden külçe ve cevherlerinden madenlerin elde edilmesi sırasında flotasyon (yüzdürme) işleminde lignosulfonatların etkili bir rolü bulunmaktadır.

Elektrot polarizasyonunda karşı koyma ve etki yapma hassası dolayısıyla lignosulfonatlar galvaniz banyolarında veya altın gibi bazı maden cevherlerinin elektrolitik yoldan rafine edilmesinde de değerli bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Lignin de kurşun akümülatör bataryalarının negatif elektrotlarının yüzeylerine sürülen maddenin içerisine katılmaktadır.

Lignosulfonatlar içerisinde bulunan negatif yüklü iyonlar, yağın yahutta mumun su içerisindeki emülsiyonunu stabilize bir hale getirmede yardımcı ve subye kıvamına getirmede etkileyici bir madde olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Örneğın : Mobilya cilâları ve püskürtülerek kullanılan boya ve cilâ maddelerinde olduğu gibi. Lignosulfonatlar ayrıca katran ve asfaltın yahutta bazı boya emülsiyonlarının sulandırıcısı olarak da kullanılmaktadır.

Lignosulfonatlar bazı yapıştırıcı maddeler ihtiva ettiğinden yonga levhalarının imalinde, tekstilde ve kalıp yapma tozlarında kullanılan fenolik reçinelerin içerisinde katılmaktadır. Lignosulfonatlar ayrıca ısıtılarak tekrar yapışkan hale gelen bant ve şeritlerin imalinde de kullanılan polivinil alkol ve polivinil asetatın içerisinde katılmaktadır.

Lignosulfonatlar, ihtiva ettikleri fenolik ve sülfonik asit grupları bakımından sepilene işlerinde de kullanılmaktadır. Ancak suda çözümleri dolayısıyla etkileri sürekli olmadığından bu alanda bitkisel ve kromlu sepi maddelerine katılmak suretiyle bir nevi taşıyıcı maddesi olarak kullanış yeri bulunmaktadır.

Lignosulfonatlar proteini çökelttiği ve yumak haline getirdiği için suların tasfiyesinde de kullanılmaktadır. Gerçekten et ve balık konserve fabrikalarında yahutta süt işleyen tesislerde meydana gelen artık suları, karbonhidrattan ayırılmış olan lignosulfonatla muamele edildiği takdirde proteince zengin bir çökelti elde edilmekte ve bu madde de ya hayvan yemlerine yahutta esaslı proteine dayanan yapıştırıcı maddelere katılmak suretiyle değerlendirilmektedir.

Böylece lignin, bazı yerlere suları kirletici bir sebep olarak görülmemekte ise de diğer taraftan bu kirlenmeyi azaltmakta da faydalı ve yardımcı olmaktadır.

Kraft selülozu eldesinde meydana gelen kraft veya alkali lignini — suda az çözünmesi bakımından — lignosulfonatlar kadar çeşitli kullanış yerlerine sahip bulunmamaktadır. Bununla beraber kraft lignini de lignosulfonatlarda olduğu gibi bazı ahvalde seramik ve lâstik imalatında kullanılabilir. Buna ilâveten kraft lignini, köpük yapmak suretiyle yangının söndürülmesinde tatbik edilen maddelerin içerisinde köpüğü stabilize edici olarak; yüksek devirli matbaa baskı makinelerinde de baskı mürekkeplerinin içerisinde katılmak suretiyle kullanılmaktadır.

Bazı kraft lignininden yüksek dereceli aktif kömür de yapılmaktadır. Keza kraft lignini içerisinde bulunan metoksil grupları sülfidler muvacehesinde parçalandığından bundan faydalanılarak methyl thiol, dimethyl sülfür ve dimethyl disülfür gibi maddeler istihsal edilebilmektedir. Dimethyl disülfür maddesinin okside olması ile meydana gelen dimethyl sulfoxid ise çok etkili bir organik çözücü özelliğindedir.

Kraft selülozu eldesi sırasında meydana gelen sülfürler, fabrika civarının havasını fena kokuları ile bozmaktadırlar. Bununla beraber ilâve edilen bazı saf ve kokuyu giderici maddeler, yanıcı ve patlayıcı gazların çevrelerine yaptığı bu zararlı ve nahoş tesirden korunmaktadır.

Böylece görüldüğü üzere lignin üzerine yapılan ve yapılmasına devam edilen plânlı ve bilimsel çalışmalar ve araştırmalar sonunda bu maddenin günün birinde insanlara sıkıntı ve eziyet veren bir madde halinden çıkarak, faydalı ve zengin bir kaynak haline dönüşeceği anlaşılmaktadır.

L İ T E R A T Ü R

- Brauns, F. E. : The Chemistry of Lignin (1952)
Casey, J. P. : Pulp and Paper (1961)
Sandermann, W. : Chemische Holzverwertung (1963)
Harkin, J. M. : Lignin and its uses (1965)
-