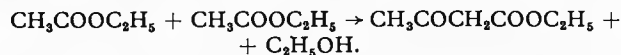


Posebno su tehnički značajni esteri acetocetene kiseline. To je na prvom mjestu etilacetoacetat, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, bezbojna tekućina ugodnog mirisa, t. t. -44°C , t. k. $180,4^\circ\text{C}$, d_4^{20} 1,028. Prisustvo karbonilne i esterske skupine u njegovoj molekuli, a među njima snažno aktivirane metilenske skupine, čine ovaj spoj izvanredno reaktivnim. Stoga je on jedna od najvažnijih supstancija u sintezi organskih spojeva. Najčešće se priređuje kondenzacijom etilacetata, obično pod utjecajem natrijuma ili natrijum-alkoksida, prema jednadžbi:

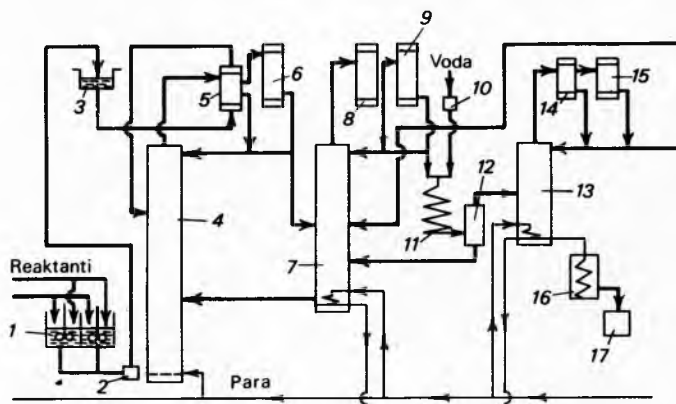


Najvažnija su područja primjene etilacetoacetata sinteze azobojila i lijekova kao što su antipirin, aminopirin, itd.

Na sličan način mogu se dobiti i drugi alkil- i arilacetoacetati. Alkilaranjem metilne skupine ispred i metilenske skupine iza karbonilne skupine etil-acetoacetata dobiva se niz njegovih homologa koji su također važni za razne sinteze, kao što je priređivanje viših ketona i karboksilnih kiselina.

Postupci industrijske proizvodnje esterâ odabiraju se u svakom pojedinom slučaju prema prirodi reaktanata i proizvoda, a i prema količinama koje treba proizvoditi. Kapacitet je obično odlučujući čimbenik kad pri izboru postupka treba odlučiti da li da se primijeni šaržni ili kontinuelni postupak. U velikoj proizvodnji kontinuelni postupak ima dakako prednost.

U slici 1 prikazana je shema jednog kontinuelnog postupka za proizvodnju etilacetata. On je predviđen za esterifikaciju uz upotrebu etanola u suvišku od $\sim 95\%$. Alkohol, octena i sumporna



Sl. 1 Shema kontinuelnog postupka proizvodnje etilacetata. 1 Reakcijska posuda, 2 i 10 crpke, 3 prihvatna posuda, 4 reakcijska kolona, 5, 8 i 14 povratni kondenzatori, 6, 9 i 15 glavni kondenzatori, 7 i 13 kolone za odjeljivanje, 11 spirala za miješanje, 12 separator, 16 hladnjak, 17 prihvatna posuda za proizvod

kiselina miješaju se u jednoj komori reakcijske posude 1, dok se dalje prerađuje već ranije priređena smjesa iz druge. Kada se dosegne ravnoteža u reakcijskoj smjesi, ona se siše pumpom 2 i tiska u prihvatnu posudu 3, a odatle se ispušta u reakcijsku kolonu 4, preko povratnog kondenzatora 5 u kojem služi kao rashladni medij i istovremeno se predgrijava. Na taj način kondenzator 5 djeluje i kao predgrijač. Reakcijska je kolona 4 tipa s tavanima i zvonima. Na dnu kolone utiskuje se izravna para koja služi za održavanje potrebne temperature. Suvišna voda i sumporna kiselina kontinuelno istječu iz dna kolone. Zbog suviška alkohola u reakcijskoj zoni, octena kiselina potpuno se utroši. Pare koje napuštaju kolonu 4 sastoje se od etanola, etilacetata i vode. One se djelomično kondenziraju u povratnom kondenzatoru-predgrijaču 5, a potpuno u glavnom hladilu 6. Dio dobivenog kondenzata služi za refluks reakcijske kolone, a ostatak se rektificira u koloni 7. Sa dna ove kolone ispušta se smjesa etanola i vode i vraća u reakcijsku kolonu, gdje služi za održavanje visoke koncentracije alkohola. Pare koje napuštaju kolonu 7 azeotropna su smjesa koja sadrži sav ester uz nešto vode i etanola. One se kondenziraju u sustavu kondenzatora 8 i 9; dio kondenzata se vraća kao refluks u kolonu a ostatak se miješa u spirali 11 s dovoljnom količinom vode za stvaranje smjese dviju faza od kojih je lakša bogata etilacetatom. U separatoru 12 smjesa se netop-

ljivih tekućina razdvaja, donji sloj iz tog aparata vraća se u kolonu 7, a gornji se ponovo rektificira u koloni 13. Pare koje napuštaju kolonu 13 opet su spomenuti azeotrop. One dijelom služe za refluks, a ostatak se vraća u kolonu 7. Sa dna ove kolone ispušta se proizvod čija se čistoća kreće od 95 do 100%; on se hladi u hladilu 16 i hvata u posudu 17.

Uz postupke proizvodnje estera izravnom esterifikacijom u tekućoj fazi, perspektivni su postupci esterifikacije u parnoj fazi jer omogućuju više iscrpke.

LIT.: C. E. Leyes, Esterification, E. W. Eckey, Ester interchange, T. E. Jordan, D. Stern, Esters, organic, u djelu R. E. Kirk, D. F. Othmer (edit.), Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5, New York 1950. — C. R. Noller, Chemistry of organic compounds, Philadelphia 1965. Na hrvatskosrpski prevedeno je 2. izdanje tog djela (1957) pod naslovom: Kemija organskih spojeva, Zagreb 1967.

Ž. Viličić

ETERI su spojevi tipa $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ gdje su R i R' neki ugljikovodični radikali. Kada su R i R' jednaki, govori se o simetričnim, a kada to nisu, o nesimetričnim eterima. Najjednostavniji eteri, gdje su R i R' alkili, imaju opću formulu $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, dakle izomerni su sa zasićenim alkoholima s istim brojem atoma ugljika. Zbog toga, a i zbog metoda priređivanja, u kojima najčešće kao sirovine služe alkoholi, eteri se često smatraju njihovim funkcionalnim derivatima.

Postoje i spojevi sa više eterskih skupina. To su *dieteri*, *trieteri* itd., općenito *polieteri*. Dieteri opće formule $\text{RCH}(\text{OR})_2$, ili $\text{R}_2\text{C}(\text{OR})_2$ nazivaju se *acetalima* (v. Aldehidi, TE 1, str. 189).

Ciklički, ili unutrašnji eteri, kao što su npr. etilen-oksidi ili epoksietan $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$, tetrahidrofuran $\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{CH}$, p-dioksan $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ i dr. spadaju u heterocikličke

spojeve s kisikom kao heteroatomom.

Eteri su se nekad nazivali i organskim oksidima. Tako se npr. difenileter (C_6H_5)₂O u starijoj literaturi naziva difeniloksidom.

Naziv eter potječe od grčke riječi αἰθήρ aither, imena čistog, gornjeg, svijetlog zraka koji je prema vjerovanju starih Grka ispunjavao svemir. Kasnije se (A. Fresnel, 1788—1827) taj izraz upotrebljavao za hipotetskog nosioca svjetlosnih valova. Na etere, kao skupinu organskih spojeva, primijenjen je zbog njihove hlapljivosti, tj. zbog lakog širenja njihovih para u prostoru. Neko vrijeme su se i eteri nazivali eterima. Pitanje strukture etera riješio je A. W. Williamson 1851 svojom sintezom dietiletera. Time su bile riješene i sve nejasnoće u vezi s izomerijom eterâ i alkohola.

Nomenklatura eterâ. Eteri se obično nazivaju tako da se imenima njihovih ugljikovodičnih radikala dodaje riječ »eter«; npr. metiletileter $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Kad se radi o simetričnim eterima, to se ponekad pojednostavnjuje time što se samo jedanput imenuje radikal, bez posebnog naglašavanja da se u molekuli nalaze dva jednaka radikala. Tako se npr. spoj $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ naziva (mjesto dimetileter) kraće »metileter«, a spoj $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ naziva se, mjesto pravilnijeg difenileter, kratko fenileter.

Baza je za nazivanje etera po međunarodnoj nomenklaturi (IUPAC) okolnost da eteri, kao i alkoholi, sadrže alkoksilnu ili aroksilnu skupinu $\text{RO}-$, pa se imenuju kao alkoksi- (odn. aroksi-) derivati ugljikovodika. Tako se npr. dimetileter u ovom sistemu naziva »metoksimetan«, metiletileter »metoksietan«, a difenileter »fenoksibenzen«. Nazivanje etera po međunarodnoj nomenklaturi prikladnije je naročito kad se radi o složenijim spojevima koji uz eterske sadrže i druge funkcionalne skupine.

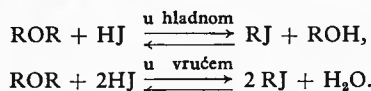
Fizikalna i kemijska svojstva eterâ. Eteri su hlapljive tekućine, često ugodna mirisa, lakše od vode. Njihova vrelišta niža su od vrelišta alkohola s kojima su izomerni, jer, kako u njihovim molekulama atomi vodika nisu vezani na kisik, oni nemaju uvjeta za asocijaciju stvaranjem vodikovih veza u tekućem stanju (usp. Alkoholi, TE 1, str. 213). Tako je npr. vrelište čistog etanola $78,4^\circ\text{C}$, a dimetiletera 6°C .

Topljivost eterâ u vodi, međutim, donekle je usporediva s istim svojstvom alkohola s kojima su izomerni, jer eteri kao i alkoholi imaju na kisikovim atomima slobodne elektronske parove pomoću kojih se mogu stvarati protonske veze. Tako, npr., na 25°C zasićene otopine dietiletera i n-butanola u vodi sadrže 6, odnosno 7,5 težinskih postotaka tih spojeva. S druge strane, topljivost vode u tim spojevima vrlo je različita.

Eteri su razmjerno nereaktivni, inertni spojevi. Ne reagiraju s alkalnim metalima kao alkoholi, ni s alkalijama, niti podliježu hidrolizi, kao esteri. Međutim, slobodni parovi elektrona na njihovim atomima kisika čine ih dosta osjetljivim prema jakim kiseli-

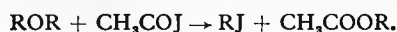
nama i drugim spojevima čije molekule sadrže atom bez elektronskog para u valentnoj ljusci.

Jakim anorganskim kiselinama kao što su sumporna, halogenovodične i dušična, zatim acilhalogenidima ili fosfor-pentakloridom može se provesti cijepanje jedne ili objiju kisikovih veza u molekulama eterâ, već prema uvjetima, npr.



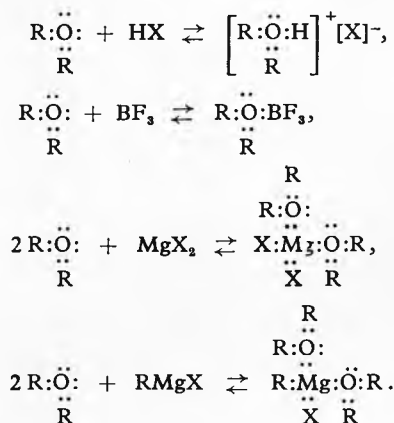
Posljednja jednadžba zapravo predstavlja sumu prve jednadžbe i jednadžbe reakcije nastalog mola alkohola s daljim molom jodovodične kiseline. Do toga dolazi zbog toga što kiseline i drugi spojevi koji cijepaju kisikove veze etera čine to isto i u alkoholima.

Kad se za cijepanje etera upotrijebe acilhalogenidi, nastaju istovremeno s alkilhalogenidima esteri, npr.



Spomenute reakcije cijepanja nesimetričnih etera, kao i drugih spojeva koji sadrže metoksi- ili etoksi-skupinu, baza su važne Zeiselove metode za određivanje sadržaja tih grupa u različitim organskim spojevima.

S nekim spojevima koji sadrže atome bez elektronskog para u valentnoj ljusci eteri mogu stvarati topljive oksonijum-soli opće formule $[\text{ROH}_2]^+\text{X}^-$ ili adicijske komplekse, npr.



Posljednja reakcija posebno je važna jer omogućava otapanje alkilmagnezijum-halogenida u suhim (bezwodnim) eterima. Te otopine, poznate kao Grignardovi reagensi, važne su u organskoj kemiji.

Identificiranje i određivanje eterâ. Eteri se otapaju u hladnoj sumpornoj kiselini. Pri tome također nastaju oksonijum-soli. Time se razlikuju od alkanâ (parafinâ) i alkil-halogenidâ, te se na taj način mogu izdvojiti iz smjese s tim spojevima. Iz otopina u sumpornoj kiselini eteri se mogu ponovo dobiti, bez raspada, ako se otopina polako izliva na led.

Za kvantitativno određivanje etera najčešće služi spomenuta Zeiselova metoda. Nakon cijepanja jodovodikom odestiliraju se nastali alkiljodidi. Destilat se obradi srebrnim nitratom, a pri tom izlučeni talog srebrnog jodida suši se i važe.

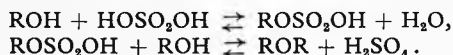
Dobivanje eterâ. Eteri se proizvode prvenstveno katalitičkom dehidracijom alkohola, Williamsonovom sintezom i reakcijom tercijarnih alkenâ (olefinâ) s alkoholima.

Dobivanje eterâ katalitičkom dehidracijom alkohola. Za ovaj postupak najčešće se upotrebljava sumporna kiselina. Međutim, kako njene reakcije s alkoholima teku u više faza, u sumarnoj reakciji, koja se može prikazati općom jednadžbom

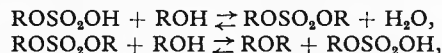


sumporna se kiselina ne pojavljuje kao reaktant, već ima ulogu katalizatora.

Pretpostavlja se da u prvoj fazi procesa nastaje kiseli ester sumporne kiseline, s kojim alkohol već u drugoj fazi može dati eter:



Pri tome se oslobađa sumporna kiselina potrebna za nastavak procesa. Međutim, vjerojatno je da istovremeno nastupaju i ove reakcije:



prema kojima bi, u stvari, katalizatori bili kiseli esteri.

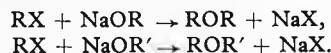
Proces proizvodnje etera katalitičkom dehidracijom alkohola sumpornom kiselinom obično se provodi tako da se smjesa ekvimolekularnih količina alkohola i kiseline grije do temperature 125–140 °C, pri kojoj navedene reakcije teku dovoljno brzo, a još ne nastupa dalja dehidracija (na višim temperaturama sumporna kiselina može dehidratirati alkohole u alkene). Eteri se najčešće jednostavno destiliraju iz smjese. Ako se, u nekom posebnom slučaju, vrelište etera nalazi iznad temperature dehidracije alkohola u alken, eter se uklanja iz reakcijske smjese destilacijom pod nižim pritiskom.

Ovaj postupak prikladan je za dobivanje nižih simetričnih, »primarnih« etera, kao što su dimetil-, dietil- i dipropil-eter, jer su oni najmanje skloni potpunoj dehidraciji u alkene pod utjecajem sumporne kiseline. Međutim, kako je sklonost tome kod viših homologa primarnih alkohola izrazitija, a još jača u redu sekundarnih alkohola, taj je postupak manje prikladan za proizvodnju viših »primarnih« i »sekundarnih« etera. Zbog velike sklonosti tercijarnih alkohola da se pod utjecajem sumporne kiseline potpuno dehidratiraju u alkene, »ditercijarni« eteri uopće se ne mogu dobiti na ovaj način.

Kako se može zaključiti iz gornjih jednadžbi, katalitičkom dehidracijom alkohola mogu se proizvesti i nesimetrični eteri ako se postupak provede tako da se najprije dobije kiseli ester jednog alkohola, pa se pusti da on reagira s drugim alkoholom. Međutim, s obzirom na to da su te reakcije reverzibilne, pri tome se dobivaju smjese nesimetričnog etera i simetričnih eterâ s radikalima jednog i drugog alkohola.

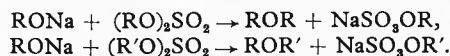
Katalitička dehidracija alkohola uz proizvodnju etera može se provesti i drugim sredstvima, kao što su fosforna, borna, klorovodična, sulfonska ili bilo koja druga kiselina koja nije odviše slaba, nadalje fosfor-pentaoksid, cink-klorid, bor-fluorid i općenito soli slabih baza i jakih kiselina u prisutnosti vode. Na osnovi toga stvorilo se mišljenje da su katalizatori u stvari ioni H^+ ili H_3O^+ , aktivni iznad 100 °C. Kako bilo, očito je da gornje reakcijske jednadžbe ne mogu biti objašnjenje za sve slučajeve nastajanja etera katalitičkom dehidracijom alkohola i da su pri tome posrijedi i izmjene pod utjecajem reagensa čije molekule snažno privlače elektrone.

Dobivanje etera Williamsonovom sintezom zasniva se na reakciji alkalijskih alkoksida s alkil-halogenidima. Kako se vidi iz reakcijskih jednadžbi navedenih u nastavku, na ovaj se način mogu jednostavno dobiti kako simetrični tako i nesimetrični eteri:

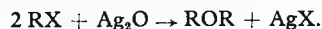


To je lako provedivo jer su ove reakcije praktički ireverzibilne.

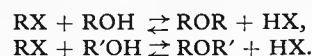
U nekim modifikacijama Williamsonove sinteze alkilhalogenidi zamjenjuju se dialkilsulfatima, jer se oni ponašaju slično, a pri tome se ostvaruju i stanovite prednosti naročito u proizvodnji fenolnih etera. Te se reakcije odvijaju prema ovim jednadžbama:



Postoje i modifikacije Williamsonove sinteze u kojima se natrijum-alkoksid zamjenjuje srebrnim oksidom:



Williamsonovoj sintezi srodne su metode dobivanja simetričnih i nesimetričnih etera iz alkohola i alkil-halogenida u prisutnosti alkalijske. Te se sinteze temelje na reakcijama tipa



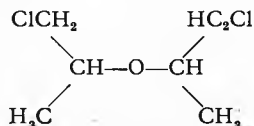
Katkada su ove reakcije provedive i bez alkalijske, a s obzirom na to da alkalnom hidrolizom alkilhalogenida mogu nastati alkoholi, mogu se eteri dobiti i iz samih alkilhalogenida i alkalijske. Reakcije poput gornjih nastupaju tada u drugoj fazi procesa.

Dobivanje etera reakcijom tercijarnih alkena s alkoholima. Eteri se mogu također dobiti reakcijom alkena s primarnim alkoholima u prisutnosti sumporne kiseline. To je posebno povoljno u slučaju kad se želi proizvesti eter s jednom tercijarnom alkilnom skupinom. Ti se procesi odvijaju npr. po reakcijskoj jednadžbi



NAJVAŽNIJI ETERI

Eteri koji se najčešće upotrebljavaju u praksi jesu: simetrični (di)metileter CH_3OCH_3 , (di)etileter $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, (di)izopropileter $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$, (di)amileter $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ i (di)-*n*-heksileter $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, i neki s kloriranim alkilnim radikalima kao što su bis-2-kloretiler, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ i bis-2-klorizopropil-eter:



Osnovna fizikalna svojstva navedenih etera prikazana su u slijedećoj tablici:

FIZIKALNA SVOJSTVA NEKIH SIMETRIČNIH ETERA (ROR)

R	Mol. tež.	T. t. (°C)	T. k. (°C)	Relativna gustoća <i>d</i>
Metil	46,07	-138,5	-23,6	0,661 ¹⁾
Etil	74,08	-117,4	34,6	0,7146 ²⁾
<i>i</i> -Propil	102,11	-86,2	68,5	0,7244 ³⁾
<i>n</i> -Butil	130,23	-98,0	142,0	0,7841 ³⁾
Amil	158,28	-69,3	190,0	0,744 ¹⁾
<i>n</i> -Heksil	186,33		226,2	0,7936 ¹⁾
2-Kloretil	143,02		177,0 ⁴⁾	1,22 ¹⁾
2-Klorizopropil	171,07		187,1	1,1127 ¹⁾

¹⁾ d_4^{20} , ²⁾ d_{20}^{20} , ³⁾ d_4^{20} pod 752 mmHg

(Di)metileter. Kako se može zaključiti iz tablice, pod normalnim okolnostima metileter je plin. Bezbojan je i upotrebljava se u tehnici hlađenja, kao otapalo, kao medij za provođenje nekih reakcija i kao raspršivač za aerosole.

(Di)etileter (u običnom govoru naprosto »eter«) bezbojna e, vrlo hlapljiva i jako zapaljiva tekućina opojna mirisa.

etera odredio je A. W. Williamson 1851. Od 1846 pa sve do danas dietileter se upotrebljava kao opći anestetik (za narkozu) i po tome je najviše poznat.

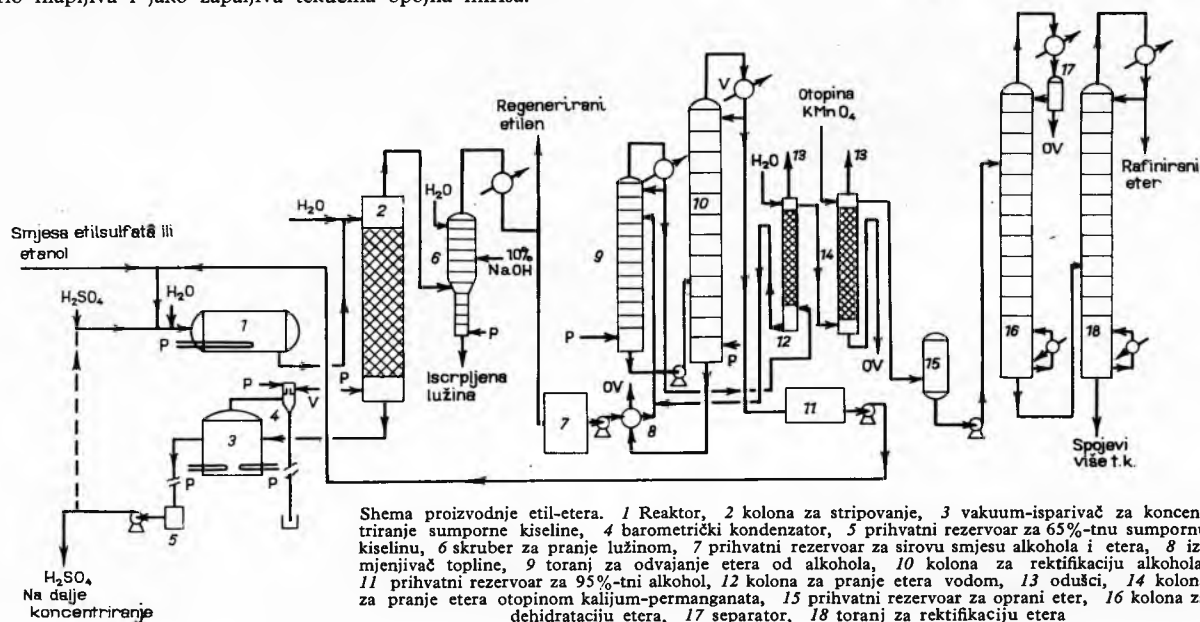
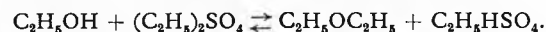
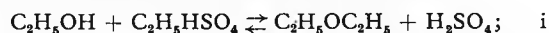
Uz navedena opća kemijska svojstva etera, dietileter ima i neka posebna koja su u praksi važna. Takva su svojstva spontano nastajanje nehlapljivih peroksida u dodiru sa zrakom i žestoko reagiranje s dušičnom kiselinom, naročito u prisutnosti sumporne kiseline.

Struktura peroksida dietiletera još nije potpuno objašnjena. Oni su naročito opasni pri destilaciji etiletera jer u njihovoj prisutnosti može doći do žestoke eksplozije ako se pri destilaciji tekućina ispari dosuha. Prisutnost peroksida u eteru za anesteziju nije dozvoljena, jer oni nadražuju pluća. Zbog toga se prije zagrijavanja ili upotrebe za anesteziju mora provjeriti da eter ne sadrži peroksidi. Ako su oni prisutni, mogu se razoriti cinkovim prahom i malom količinom sumporne kiseline u octenoj kiselini. Slično djeluje i dodatak male količine vode ili fero-sulfata prije destilacije.

Reakcijom dietiletera s dušičnom kiselinom kod -15°C nastaje nešto etilnitrata i oksida dušika. Kako je etileter jako hlapljiv, pri tome postoji opasnost od koncentriranja otopine dušične kiseline i eksplozije. Smjese dietiletera i dušične kiseline žestoko eksplodiraju u prisutnosti koncentrirane sumporne kiseline već na sobnoj temperaturi.

Smjese dietiletera sa zrakom eksplozivne su već u koncentraciji od $35 \text{ cm}^3/\text{m}^3$. Pri rukovanju eterom postoji opasnost da se eksplozivna smjesa njegovih para i zraka zapali iskrom kojoj je uzrok statički elektricitet, jer se on, s obzirom na to da etileter nije vodič, lako nagomilava u njemu. Zbog toga transportne operacije s dietileterom, kao što je npr. istovar, smije vršiti samo pouzdano osoblje, uz propisane mjere sigurnosti (uzemljenje, isključenje alata koji izaziva iskrenje, itd.).

Proizvodnja dietiletera. Za proizvodnju dietiletera primjenjuje se još uvijek postupak dehidracije etanola sumpornom kiselinom, a katkada i benzolsulfonskom kiselinom. Međutim, daleko najveće količine dietiletera dobivaju se danas kao sporedni proizvod u proizvodnji etanola posrednom hidratacijom etilena (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 216). U toj proizvodnji monoetilsulfat i dietilsulfat, nastali reakcijom etilena sa sumpornom kiselinom, reagiraju pri hidrolizi ne samo s vodom uz postanak etanola nego i s nastalim etanolom uz postanak etera prema jednadžbama



Shema proizvodnje etil-etera. 1 Reaktor, 2 kolona za stripovanje, 3 vakuum-iskapivač za koncentriranje sumporne kiseline, 4 barometrički kondenzator, 5 prihvatni rezervoar za 65%-tnu sumpornu kiselinu, 6 skruber za pranje lužinom, 7 prihvatni rezervoar za sirovu smjesu alkohola i etera, 8 izmjenjivač topline, 9 toranj za odvajanje etera od alkohola, 10 kolona za rektifikaciju alkohola, 11 prihvatni rezervoar za 95%-tni alkohol, 12 kolona za pranje etera vodom, 13 odušci, 14 kolona za pranje etera otopinom kalijum-permanganata, 15 prihvatni rezervoar za oprani eter, 16 kolona za dehidraciju etera, 17 separator, 18 toranj za rektifikaciju etera

Proizvodnja dietiletera bila je vjerojatno poznata još u XIII stoljeću. Kasnije su Basilius Valentinus (navodno u XV st.) i Valerius Cordus (u XVI st.) opisali njegovo priređivanje i svojstva. Tada se nazivao »sumporni eter« (lat. aether sulfuricus, njem. Schwefeläther; ti su se nazivi u farmaciji zadržali do u naše doba) zbog toga što se priređivao iz alkohola obrađivanjem sumpornom kiselinom. Tek 1880 dokazano je da dietileter ne sadrži sumpora. Točnu strukturu

Na slici je shematski prikazana ta proizvodnja uz pretpostavku da se želi proizvoditi samo eter, te se u eter prevodi i sav proizvedeni etanol, ili se uopće kao sirovina ne upotrebljava smjesa etilsulfata dobivena iz etilena, nego sam etanol, koji se pri tom

katalitički dehidratira preko reakcija sa sumpornom kiselinom, kako je navedeno na str. 375.

Smjesa etilsulfata (ili etanol) tiska se u reaktor 1 zajedno s povratnom sumpornom kiselinom (65%tnom) i kiselinom dodatkom za pokrivanje gubitaka (ako je sirovina etanol) ili (ako je sirovina etilen) zajedno s toliko vode da hidrolizom etilsulfata nastaje sumporna kiselina koncentracije $\sim 60\%$ (računato na reakcijsku smjesu bez ugljikovodika). U reaktoru, dimenzioniranom tako da se reakcijska smjesa u njemu zadržava oko 3 sata, održava se temperatura od $\sim 125^\circ\text{C}$. (Ako se upotrijebi viša temperatura, vrijeme reakcije može biti kraće i reaktor manji, ali treba upotrijebiti viši pritisak. Temperatura reakcije određuje se, u stvari, ekonomskom bilancom kao temperatura pri kojoj je zbroj troškova za amortizaciju aparature i pogonskih troškova najmanji.) Dodavanje etanola proizvedenog u samom procesu smjesi etilsulfata u reaktoru povišuje konverziju u eter jer povećava molarni omjer etil/ H_2SO_4 u reakcijskoj smjesi. Kad se proces dinamički uravnoteži, taj omjer iznosi ~ 3 , a konverzija etilena u eter je $\sim 40\%$. Maksimalna bi se konverzija dobila kad bi se uspostavile ravnoteže u sistemu dietileter-etanol-voda-sumporna kiselina, pa se pogodnim vodenjem procesa nastoji što više približiti tom stanju.

Iz reaktora se reakcijska smjesa kontinuirano pušta na kolonu za stripovanje 2, zajedno s daljim količinama vode. U toj koloni iz smjese se s pomoću direktne pare istjeraju etileter, etanol i dio vode, te s njezinog dna istječe razrijeđena sumporna kiselina. Ova se zatim uparava u vakuum-isparivaču 3 do koncentracije $\sim 65\%$ H_2SO_4 i zatim vraća u reaktor 1 (ako je sirovina etanol) ili dalje koncentrira i upotrebljava za apsorpciju etilena (ako je ovaj sirovina). Pare koje gore izlaze iz kolone za stripovanje čiste se od sumpor-dioksida i tragova sumporne kiseline pranjem 10%tnom Na-lužinom i vodom u skruberu 6; onda se iz njih hlađenjem kondenzira smjesa vode, etanola i dietiletera, koja se hvata u rezervoaru 7. Nekondenzirani plin, odvojen od tekućine u separatoru, sastoji se uglavnom od etilena; on se komprimira i vodi na apsorpciju u sumpornoj kiselini.

Smjesa etera, alkohola i vode razdvaja se u dvjema rektifikacijskim kolonama. U koloni 9 odvaja se eter od alkohola i vode; s vrha te kolone on se, nakon kondenzacije, vodi za redom u dvije kolone za pranje: u punjenoj koloni 12 pere se vodom, a u sličnoj koloni 14 alkalnom otopinom kalijum-permanganata. U koloni 10 rektificira se razrijeđeni alkohol dobiven u koloni 9: produkt rektifikacije, 96%tni alkohol, hvata se u rezervoaru 11 i odande vraća u reaktor 1. Oprani se eter iz rezervoara 15 vodi u tzv. kolonu za dehidraciju 16, koja radi pod pritiskom od ~ 8 at aps. (Prethodne kolone rade sve pod atmosferskim ili malo povišenim pritiskom.) Destilat iz te kolone razdvaja se u separatoru 17 na dva tekuća sloja; donji se odbacuje a gornji vraća u kolonu kao refluks. Sa dna kolone 16 suhi se eter vodi u kolonu za rafiniranje 18, koja radi pod pritiskom od $\sim 4\frac{1}{2}$ at aps. Iz nje se kao destilat dobiva vrlo čisti rafinirani eter, a sa njezinog dna izlazi mala količina tvari s višim vrelištem.

Upotreba dietiletera. Dietileter vrlo dobro otapa niz organskih supstancija, posebno ulja, masti, umjetne i prirodne smole, nitrocelulozu, alkalioide, i sl. Zato se najviše upotrebljava u kemijskoj industriji, i to naročito za otapanje nitroceluloze. Smjesa dietiletera s etanolom naročito je dobro otapalo za tu svrhu. U kemijskoj industriji dietileter je, osim toga, važan i kao sredstvo za ekstrakciju, pri koncentriranju octene i drugih organskih kiselina, kao reakcijski medij za Wurtzove i Grignardove sinteze i kao sredstvo za uklanjanje vode pri dehidraciji etanola i propanola rektifikacijom.

Katkada se dietileter upotrebljava i za dobivanje etilena provedenjem para dietiletera preko katalizatora na $\sim 350^\circ\text{C}$. To dolazi u obzir u tvornicama koje trebaju taj spoj, a ne mogu se snabdijevati zemnim plinovima ili otpadnim plinovima od krekovanja nafte.

Osim u kemijskoj industriji, eter se kao otapalo upotrebljava i u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, a ima stanovito značenje i kao gorivo za dizel-motore, jer služi za njihovo početno paljenje. Iako potrošnja dietiletera za medicinske svrhe nije velika, njegova je upotreba kao bazni anestetik bez sumnje od najvećeg značaja za čovječanstvo.

(Di)izopropileter je također bezbojna tekućina, ali manje hlapljiva od etiletera. U dodiru s atmosferom on je, kao i dietileter, sklon stvaranju eksplozivnih nehlapljivih peroksida nedovoljno objašnjene strukture. Njihovo nastajanje može se potpuno spriječiti dodatkom prikladnog antioksidansa, kao što je npr. 1-naftol. Dovoljan je dodatak jednog dijela 1-naftola na 10 000 dijelova izopropiletera.

Diizopropileter ima također anestetična svojstva ali slabija nego dietileter. S druge pak strane procjenjuje se da mu je toksičnost 1,5 do 2 puta veća. Smjese njegovih para sa zrakom jednako su eksplozivne kao i smjese para dietiletera i on je jednako sklon nagomilavanju statičkog elektriciteta. Zato se pri rukovanju diizopropileterom moraju primijeniti iste mjere opreza kao i pri rukovanju dietileterom.

Proizvodnja diizopropiletera. I u postupcima proizvodnje postoji analogija između diizopropiletera i dietiletera. Diizopropileter se također katkada proizvodi katalitičkom dehidracijom izopropilalkohola. Međutim, pretežne količine diizopropiletera proizvode se kao sporedni proizvod pri dobivanju izopropilalkohola posrednom hidratacijom propilena (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 216, 217). Taj postupak vrlo je sličan postupku proizvodnje dietiletera kao sporednog proizvoda pri dobivanju etanola posrednom hidratacijom etilena. Razlike između ta dva procesa nastupaju tek u posljednjoj fazi, kad se proizvod rektificira radi čišćenja, jer izopropileter stvara azeotropne smjese s izopropanolom. Zato se dio gornje faze ternarnog azeotropa iz tornja za dehidraciju katkada vraća u praonik.

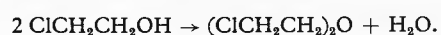
Upotreba diizopropiletera. Iako okolnosti da diizopropileter bolje otapa neka ulja, masti i organske kiseline nego dietileter i da je manje hlapljiv od njega predstavljaju stanovite prednosti pri upotrebi za iste svrhe, on se kao otapalo u tehnici manje upotrebljava nego etileter. Upotrebljava se za ekstrakciju octene i mliječne kiseline iz njihovih vodenih otopina, voskova iz zemnih ulja itd., i to ili sam ili u smjesi s drugim otapalima. Upotrebljava se također kao otapalo u proizvodnji naličja, smolâ i gume. Osim kao otapalo, diizopropileter se upotrebljava kao sredstvo za razdvajanje emulzija pri dobivanju i preradi nafte i u proizvodnji visokotanskih goriva. Analogno upotrebi dietiletera kao izvora etilena, i diizopropileter se katkada upotrebljava za dobivanje propilena.

(Di)-n-butileter je bezbojna tekućina također sklona spontanom stvaranju eksplozivnih peroksida u dodiru s atmosferom. S obzirom na to da mu je topljivost u vodi neusporedivo manja nego topljivost etiletera, di-n-butileter odlično je sredstvo za ekstrakciju u vodenim sistemima i dobar medij za reakcije koje zahtijevaju sasvim bezvodnu etersku sredinu. Osim toga di-n-butileter upotrebljava se za čišćenje drugih otapala (jer stvara azeotropne smjese sa mnogim organskim tekućinama) i u proizvodnji sintetske gume, smolâ, uljâ, organskih kiselina, esterâ i alkoholâ, jer odlično otapa te supstancije.

(Di)amileter (dipentileter) tekućina je žućkaste boje, netopljiva u vodi. Otapa se u etanolu i etileteru. Trgovački diamileter smjesa je di-n-amiletera $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ i diizoamiletera $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Dobiva se kao sporedni proizvod u proizvodnji amilalkohola hidrolizom amil-klorida (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 217). Za razliku od dietiletera, diamileter ne otapa nitrocelulozu, ali njegova mjesa sa 15-20% etanola dobro je otapalo za etilcelulozu. Zbog njegove postojanosti prema kiselinama, diamileter se upotrebljava i kao sredstvo za ekstrakciju u kiselom mediju.

(Di)-n-heksileter, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, također je tekućina, ali slabijeg mirisa i mnogo manje hlapljiva od nižih homologa. Upotrebljava se kao medijum za izvođenje kemijskih reakcija u sasvim bezvodnoj eterskoj sredini ili kada sredina mora biti inertna.

Bis-(2-kloretil)eter (2-kloretileter) kisični je analog iperita, poznatog bojnog otrova upotrijebljenog u prvom svjetskom ratu, ali za razliku od njega nije toksičan. To je tekućina mirisa sličnog mirisu kloroforma. Obično se dobiva dehidracijom etilenklorhidrina (2-kloretanola) koncentriranom sumpornom kiselinom na $90-100^\circ\text{C}$ prema reakcijskoj jednadžbi



2-kloretileter odlično otapa masti i voskove, a njegove smjese sa 10-20% nekog alkohola otapaju i estere celuloze. Kao

otapalo 2-kloretiler najčešće se upotrebljava za rafiniranje masiva. Osim toga upotrebljava se i za dobivanje viniletera grijanjem na 200–240 °C u struji amonijaka.

Bis-(2-klorizopropil)eter (2-klorizopropileter) bezbojna je tekućina koja ima slična svojstva kao 2-kloretiler, samo je nešto manje topljiv u vodi i manje hlapljiv. Miješa se sa gotovo svim organskim tekućinama i odlično otapa masti i voskove. Upotrebljava se u tekstilnoj industriji jer potpomaže djelovanje sapuna bez znatnijih gubitaka iz vrućih otopina, za proizvodnju sredstava za skidanje naliča i za čišćenje, te kao intermedijar u proizvodnji bojila, smola i lijekova.

LIT.; C. R. Noller, Chemistry of organic compounds, Philadelphia *1965. [Prijevod 2. izdanja (1957) na hrvatskosrpski jezik: C. R. Noller, Kemija organskih spojeva, Zagreb 1967.] — A. P. Laurie, Ethers, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 8, New York *1965.

Ž. Viličić

ETERIČNA ULJA, lako hlapljive uljevite tekućine (iznimno polutekući ili čvrsti preparati), koje se dobivaju iz biljnog materijala (npr. svježih ili osušenih biljaka, njihovih dijelova ili izlučina kao što su smole) različitim fizikalnim postupcima. Odlikuju se intenzivnim i karakterističnim mirisima, zbog kojih se najviše upotrebljavaju ili sama kao već gotove mirisne tvari ili kao sirovine za proizvodnju drugih mirisnih tvari. Topljiva su u alkoholu, a vrlo se teško otapaju u vodi.

Eterična ulja stvaraju se u biljnoj protoplazmi kao produkti disimilacijske izmjene tvari i izlučuju u posebnim uljnim stanicama, vodovima ili šuplinama smještenim u različitim organima biljke.

Osim eteričnih ulja koja su proizvodi prerade vegetabilnog materijala, danas se u trgovini nalaze i tzv. umjetna eterična ulja, koja su smjese dobivene potpuno ili velikim dijelom od sintetskih spojeva.

Iz povijesnih dokumenata može se zaključiti da su eterična ulja proizvodili već stari narodi u Indiji, Perziji, Egiptu, Arabiji, Grčkoj i drugdje iz različitih začina, cvijeća, mirisnog drveća i smola. Dobiveni proizvodi upotrebljavali su se kao začini, mirisne tvari i lijekovi. S razvojem organske kemije i tehnologije došlo je i do organiziranja industrijske proizvodnje eteričnih ulja. Takva proizvodnja počela je već oko 1700 u Grasseu (Francuska), a danas je proširena na sva područja svijeta u kojima samoniklo rastu ili se uzgajaju mirisne biljke.

Glavna je težnja za proizvodnju eteričnih ulja da se postigne što veći iscrpak uz što bolji kvalitet proizvoda. Potonje znači u prvom redu da proizvod treba što vjernije da sačuva miris biljke iz koje je dobiven, tj. da se mirisni spojevi što ih sadrže biljke očuvaju što manje promijenjeni u gotovom proizvodu. Tom se zahtjevu ne može potpuno udovoljiti. Eterična ulja redovito predstavljaju smjese velikog broja kemijskih spojeva koji sadrže različite funkcionalne skupine (među njima se nalaze npr. različiti ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, fenoli, kiseline, esteri, eteri) i koji su osjetljivi prema povišenoj temperaturi, svjetlu, zraku i vodi. Tokom operacija povezanih s proizvodnjom eteričnih ulja, u ovim smjesama uvijek nastupaju promjene (npr. uzrokovane enzimskom ili toplinskom razgradnjom, hidrolizom, oksidacijom pojedinih sastojaka, njihovom izomerizacijom, polimerizacijom) te se miris eteričnih ulja uvijek manje ili više razlikuje od mirisa biljaka iz kojih su dobivena. Pogodnim izborom postupaka proizvodnje može se ta razlika minimizirati; nekim postupcima mogu se iz određene sirovine dobiti proizvodi koji vjerno reproduciraju miris biljke.

POSTUPCI PROIZVODNJE ETERIČNIH ULJA

Prema operacijama izdvajanja eteričnih ulja iz biljnih materijala njihovi postupci proizvodnje mogu se podijeliti na postupke destilacijom, postupke isprešavanjem i postupke ekstrakcijom. Uz te operacije ovi postupci često obuhvaćaju i operacije pripreme sirovine.

Priprema sirovina za odvajanje eteričnih ulja. Da bi se postigao veći iscrpak i ubrzalo izdvajanje eteričnih ulja, mnoge se sirovine prije prerade usitnjavaju, npr. kora, drvo, korijenje, podanci, sjemenje mljevenjem; kora citrusnih plodova struganjem, a neke, kao što su gorki badem i korijen perunike, podvrgavaju se još i fermentaciji ili hidrolizi.

Destilacijski postupci proizvodnje eteričnih ulja. U ovim postupcima radi se o destilaciji s vodenom parom (v. *Destilacija*, TE 3, str. 237). Pri tome se ili sirovina kuha s vodom, pa se govori o *destilaciji s vodom*, ili se pušta da zasićena ili pregrijana para

struji kroz sirovinu pod normalnim ili sniženim tlakom, pa se govori o *destilaciji s (zasićenom) vodenom parom*, odn. destilaciji s pregrijanom vodenom parom, odn. destilaciji s vodenom parom u vakuumu.

Destilacija s vodom najstariji je postupak dobivanja eteričnih ulja. Sastoji se u tome da se sirovina kuha u vodi; pare koje izlaze ukupljuju se u hladilju i destilat skuplja u predlošci, gdje se ulje i voda (tekućine koje se ne miješaju) jedno od drugog odvajaju. To se zbiva kontinuirano u tzv. *florentinskoj boci* (v. *Destilacija*, TE 3, str. 239, sl. 24). Kod destilacije s vodom dolazi do znatnije hidrolize i do nepovoljnog djelovanja povišene temperature, ali se ona i danas primjenjuje za preradu materijala koji bubri i postaje kašast (npr. ružine laticice i mljeveni korijen perunike), te destilacija vodenom parom (zbog nepotpunog kontakta pare s materijalom) ne bi bila dovoljno djelotvorna.

Destilacija s vodenom parom najraširenija je metoda proizvodnje eteričnih ulja. Kroz materijal u destilacijskom kotlu pušta se odozdo vodena para proizvedena u odvojenom kotlu; po izlasku iz materijala smjesa para vode i eteričnog ulja ukupluje se i kondenzat razdvaja kao i pri destilaciji s vodom. Jednostavniji, prijenosni, tzv. *poljski* uređaji imaju kotao podijeljen horizontalnom rešetkom na dva dijela; na rešetki je nasuta sirovina, a ispod nje se nalazi voda koja ključa. Vodena para manje razorno djeluje na prerađeni materijal nego vrela voda, pa su ulja dobivena destilacijom s vodenom parom kvalitetnija nego ulja dobivena destilacijom s vodom.

Vodena para upotrijebljena pri dobivanju eteričnih ulja najčešće je zasićena pod običnim pritiskom. *Destilacija s pregrijanom parom* (pod običnim pritiskom) upotrebljava se rjeđe, i to za dobivanje eteričnih ulja vrlo visokog vrelišta. I destilacija s vodenom parom u vakuumu upotrebljava se rijetko, kad treba izbjegavati visoku temperaturu ili kad se u kontinuiranim postupcima destilacije želi spriječiti izlaženje mirisnih para na mjestima gdje sirovina ulazi u aparaturu ili iz nje izlazi.

Dobivanje eteričnih ulja isprešavanjem. Ovim postupkom dobivaju se eterična ulja iz kore agrumâ (npr. naranče, limuna, bergamota). Taj je materijal vrlo bogat eteričnim uljima, ali je i vrlo osjetljiv prema vodenoj pari, pa se rijetko preraduje destilacijom. Pri postupku isprešavanja kora se struže, čime se iz razorenih stanica oslobađa ulje. Dobivena kaša miješa se zatim s vodom i isprešava ručno ili u strojevima (v. *Isprešavanje*); pri tome se istovremeno odvajaju tekuća heterogena smjesa ulja i vode od isprešanog ostatka filtriranjem. Ta se smjesa zatim razdvaja na ulje i vodu.

Ekstrakcijski postupci dobivanja eteričnih ulja mogu se podijeliti na one u kojima se ekstrakcija obavlja lakohlapljivim otapalima i one u kojima se ona izvodi s pomoću masti. S pomoću masti ekstrahiraju se eterična ulja iz cvijeća u specijalnim postupcima zvanim anfleriranje i maceracija.

Ekstrakcija lakohlapljivim otapalima primjenjuje se za dobivanje mirisnih ulja iz lišća, plodova, korijenja, mahovina, smola i dr. Njome se dobivaju prirodni mirisi, jer se taj proces ekstrakcije odvija na razmjerno niskoj temperaturi, ali iskorištenja čistih produkata znaju biti niska, pa su oni skupi.

Kao ekstrahenti (otapala) upotrebljavaju se benzen, petroleter, alkohol, aceton ili smjese otapala. (O ekstrakciji iz čvrste faze i njezinoj provedbi v. *Luženje*.) Nakon isparavanja otapala iz ekstrakta dobiju se tzv. *konkrete*, smolaste mase koje sadrže, osim eteričnih ulja, također druge ekstrahirane tvari, uglavnom masti i voskove. Te se mase otapaju u alkoholu i otopine ohlade na –15 °C, pri čemu se masti i voskovi izlučuju. Otparavanjem alkohola iz tako očišćene otopine dobiju se tzv. *apsolutna ulja* (franc. essences absolues) koje sadrže još stanovite količine nehlapljivih sastojaka. Ekstrakcijom apsolutnih ulja tekućim butanom dobiju se čišći produkti osobito prirodnog i finog mirisa, tzv. *butaflori*. Butaflori se dobivaju i direktnom ekstrakcijom iz cvijeća butanom. Destilacijom konkretna s vodenom parom dobiju se pak tzv. *konkretna ulja*.

Anfleriranje (franc. enfleurage) specifična je i zanimljiva metoda ekstrakcije hlapljivih sastojina iz cvjetova kao što su cvjetovi jasmina i tuberoze, kojima laticice i nakon branja ostaju žive i proizvode mirisne sastojke. Kad bi se na njih primijenila destilacija ili ekstrakcija lakohlapljivim otapalima, dobilo bi se samo ulje