Die Di-, Tri- und Tetraschwefelsäuren üben eine doppelte Funktion aus: sie sind zu gleicher Zeit die Oxyde und die Hydroxyde des negativen Radikals SO<sub>2</sub>, also Säuren und Anhydride (vgl. 151). Sie besitzen ebenso vielmal diese Funktion, wie sie SO<sub>3</sub>-Moleküle enthalten. Es sind feste, kristallinische, unbeständige Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen sie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und SO<sub>3</sub>. Dieses entweicht und bildet mit feuchter Luft dicke Nebel, daher der Name "rauchende Schwefelsäure", den man diesen Körpern gegeben hat. Erhitzt man sie schwach, so verlieren sie alles Schwefelsäureanhydrid und verwandeln sich in Schwefelsäure.

Pyroschwefelsäure ist fest und schmilzt bei 35°. Unter der Einwirkung des Wassers zersetzt sie sich und bildet Schwefelsäure.

Ihre Salze werden dann saure Sulfate.

Die Pyrosulfate (Darstellung s. weiter oben) zerfallen bei Rotglut in Schwefelsäureanhydrid und neutrale Sulfate.

## Schwefelheptoxyd S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

245. Man erhält es durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff. Die Reaktion verbraucht 13 800 Kalorien. Das Heptoxyd ist flüssig, kristallisiert bei 0° und zersetzt sich von selbst in Sauerstoff und Schwefligsäureanhydryd. In Wasser löst es sich zu Überschwefelsäure auf.

## Überschwefelsäure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

246. Diese Säure entsteht durch die Elektrolyse einer Schwefelsäure von 50%. Bei dieser Konzentration enthält die Lösung nur H'und HSO<sub>4</sub>'-Ionen (vgl. 237). An der Kathode entwickelt die Elektrolyse Wasserstoff, während an der Anode die beiden Radikale HSO<sub>4</sub> sich zu einem Molekül vereinigen.

$$2 \text{ HO} - \text{SO}_2 - 0 = \text{HO} - \text{SO}_2 - 0 - 0 - \text{SO}_2 - 0 \text{H}$$

Überschwefelsäure ist nur in Lösungen bekannt. Die Salze gewinnt man durch Elektrolyse der sauren Sulfate. Das Kaliumsalz ist sehr

wenig löslich, was eine leichte Trennung gestattet.

Aus der Formel der Überschwefelsäure geht hervor, daß dieser Körper Wasserstoffsuperoxyd ist, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Sulfonyl ersetzt sind. Daher sind diese Säure und ihre Salze auch Oxydationsmittel. Sie oxydieren langsam Lösungen von Jodmetallen unter Bildung von freiem Jod.

$$S_2O_8'' + 2 J' = 2 SO_4'' + J_2$$
  $K_2S_2O_8 + 2 JK = 2 K_2SO_4 + J_2$