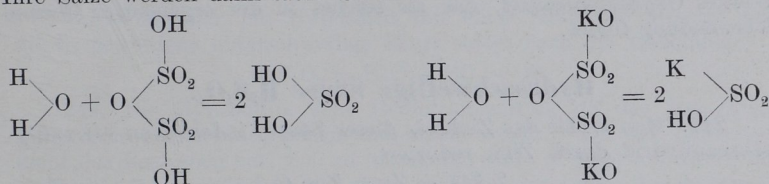


Die Di-, Tri- und Tetraschwefelsäuren üben eine doppelte Funktion aus: sie sind zu gleicher Zeit die Oxyde und die Hydroxyde des negativen Radikals  $\text{SO}_2$ , also Säuren und Anhydride (vgl. 151). Sie besitzen ebenso vielmal diese Funktion, wie sie  $\text{SO}_3$ -Moleküle enthalten. Es sind feste, kristallinische, unbeständige Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen sie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$ . 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  $35^\circ$ . Unter der Einwirkung des Wassers zersetzt sie sich und bildet Schwefelsäure. Ihre Salze werden dann saure Sulfate.



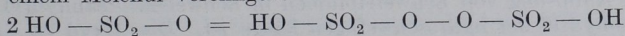
Die Pyrosulfate (Darstellung s. weiter oben) zerfallen bei Rotglut in Schwefelsäureanhydrid und neutrale Sulfate.

### Schwefelheptoxyd $\text{S}_2\text{O}_7$ .

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  $0^\circ$  und zersetzt sich von selbst in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid. In Wasser löst es sich zu Überschwefelsäure auf.

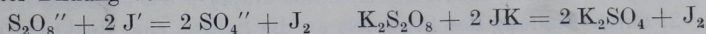
### Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

246. Diese Säure entsteht durch die Elektrolyse einer Schwefelsäure von 50%. Bei dieser Konzentration enthält die Lösung nur  $\text{H}^+$ - und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen (vgl. 237). An der Kathode entwickelt die Elektrolyse Wasserstoff, während an der Anode die beiden Radikale  $\text{HSO}_4$  sich zu einem Molekül vereinigen.



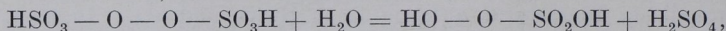
Überschwefelsäure ist nur in Lösungen bekannt. Die Salze gewinnt man durch Elektrolyse der sauren Sulfate. Das Kaliumsalz ist sehr wenig löslich, was eine leichte Trennung gestattet.

Aus der Formel der Überschwefelsäure geht hervor, daß dieser Körper Wasserstoffsperoxyd 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.



Das überschwefelsaure Kali ist das wichtigste Salz der Überschwefelsäure. Es wird heutzutage industriell dargestellt.

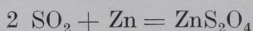
Läßt man verdünnte Schwefelsäure auf ein Persulfat einwirken, so erhält man eine Lösung von Monopersulfosäure  $\text{HO—O—SO}_2\text{OH}$  (Carosche Säure)



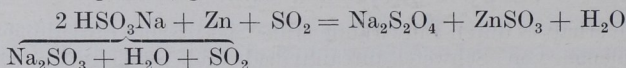
die das Monosulfonylderivat des Wasserstoffsperoxyds ist. Reine Monopersulfosäure (Oxyschwefelsäure) kann man durch Einwirkung von 100% igem Wasserstoffsperoxyd auf stark abgekühltes Schwefelsäureanhydrid darstellen. Es ist ein fester kristallinischer Körper, der sich wie eine einbasische Säure verhält, da der Wasserstoff der Gruppe  $\text{HO—O—}$  keine basische Eigenschaft besitzt. Die Säure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, das als solches in der organischen Chemie Verwendung findet.

### Hydroschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

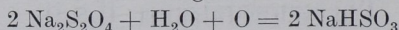
247. Man erhält das Zinksalz dieser Säure, indem man Schwefligsäureanhydrid durch Zink reduziert.



Das Natriumsalz dieser Säure stellt man dar, indem man eine Lösung von saurem Natriumsulfit, die mit Schwefligsäureanhydrid gesättigt ist, mit Zink reduziert. Durch Zusatz von  $\text{NaCl}$  fällt man es aus der Lösung aus (vgl. 197).



Die Säure selbst ist bisher noch nicht frei dargestellt; ihre Lösung ist orange-gelb. Hydroschweflige Säure und ihre Salze besitzen außerordentlich starke reduzierende Eigenschaften. Sie nehmen sehr schnell den Sauerstoff der Luft auf und gehen in saure Sulfite über.



Vermittelst dieser Reaktion konnte man die Formel der hydroschwefligen Säure feststellen. Die Salze benutzt man, um Indigblau zu Indigweiß zu reduzieren (vgl. Org. Chemie).

Es ist zweifelhaft, ob das Schwefelsesquioxyd  $\text{S}_2\text{O}_3$ , das man durch Auflösung von Schwefelblumen in Schwefelsäureanhydrid erhält, das Anhydrid der hydroschwefligen Säure ist. Dies Oxyd ist eine feste blaue Substanz, die leicht in  $\text{S} + \text{SO}_2$  sich dissoziiert.

### Thioschwefelsäure oder unterschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Molekulargewicht 113,3.

248. Die Säure selbst ist unbekannt, aber einige ihrer Salze sind wichtige Verbindungen. Die Hyposulfite entstehen:

1. durch die Oxydation der Bisulfide  $\text{Na}_2\text{S}_2 + 3 \text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
2. durch Bindung des Schwefels an die Sulfite, eine Reaktion, die