

問題 9 硫化アンモニウム

硫化アンモニウムは定性分析化学で広く用いられる試薬である。その試薬の調製には、 $4\sim 5 \text{ mol/dm}^3$ アンモニウム水溶液に硫化水素をバブリングした後に、適量の水を加える。このようにして調製した溶液は、ほとんどの場合決して純粋ではない。化学量論比以下あるいは以上のガスを吸収した場合、その溶液には過剰のアンモニアあるいは硫化水素アンモニウムが含まれる。

- 10.00 cm^3 の硫化アンモニウム試薬の溶液を 1.000 dm^3 となるように希釈した。このストック溶液 10.00 cm^3 を蒸留フラスコに移し、約 40 cm^3 の水を加えた。それから、 0.1 mol/dm^3 硝酸カドミウム溶液 25.00 cm^3 を回収フラスコに加えた（回収フラスコには蒸留された成分が凝縮する）。さらに、 0.02498 mol/dm^3 硫酸 20.00 cm^3 を蒸留フラスコに加えた。
- 蒸留フラスコ中の溶液の概ね半分を回収フラスコに蒸留した（蒸留フラスコ中では黄色の沈殿が観察された）。
- 蒸留フラスコの中身を洗浄しながら全量滴定フラスコに移した。メチルレッド指示薬数滴を滴下した後、 $0.05002 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ 溶液で滴定した。等量点までに要した滴定液の体積は 10.97 cm^3 であった。
- 回収フラスコ中の溶液に臭素水を加え（沈殿は溶解する）、15 分間煮沸することにより過剰量の臭素を取り除いた。臭素は、陰イオンを含む全ての硫黄を硫酸イオンに酸化する。この反応中に回収フラスコ内で生成した水素イオンは、 $0.1012 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ 溶液 14.01 cm^3 で中和された。

硫化アンモニウム試薬溶液の正確な組成を計算せよ。