

Sinteza amonijaka (fiksacija dušika) – “Priča kojoj se ne nazire kraj”

KUI 9/2005.
Prispjelo 14. svibnja 2004.
Prihvaćeno 5. srpnja 2004.

S. Ašperger⁺ i B. Cetina-Čižmek*

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zrinski trg 11, 10000 Zagreb

* PLIVA-Istraživački institut d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb

Općenito je poznato da je molekularni dušik (N_2) vrlo inertan. Disocijacija N_2 u atome uključuje cijepanje trostruke veze, što zahtijeva visoku energiju. Taj je zahtjev djelomično kompenziran novonastalim vezama u stabilnom produktu kakav je NH_3 . Reakcija je egzotermna i kod sobne temperature pomaknuta je u smjeru nastajanja NH_3 (iz 4 vol. reaktanata nastaju 2 vol. produkta), no kod tih uvjeta reakcija je krajnje spora. Čak kod 700 °C stvara se vrlo malo amonijaka, no pri 200 bara i 400 do 550 °C, uz katalizator, proces se uspješno odvija. To je opće poznat Haber-Boschov postupak. Koristeći taj postupak, danas svjetska godišnja proizvodnja amonijaka prelazi 100 milijuna tona. No bez obzira na tu činjenicu kemičari godinama pokušavaju razviti novi postupak dobivanja amonijaka od atmosferskog dušika i vodika koji bi omogućio “fiksaciju dušika” pod blagim uvjetima, sličnim onima u biološkom procesu što ga omogućuje enzim *nitrogenaza*. Opisane su dosadašnje spoznaje o mehanizmu djelovanja *nitrogenaze*, što je, nažalost, još jako daleko od konačnog razumijevanja tog procesa.

Općenito se smatra da postupak za uspješnu fikzaciju dušika pod blagim uvjetima treba tražiti u reakcijama metalnih kompleksa koje uključuju binuklearni metalni međuprodukt tipa metal-NN-metal. Koordinacija N_2 na komplekse prelaznih metala može aktivirati i čak prekinuti jaku vezu N–N i to pod blagim uvjetima. Tako je koordinirani N_2 u cirkonijevu međuproduktu, koji su pripravili P. J. Chirik i suradnici na Sveučilištu Cornell, Ithaca, New York, dao male količine amonijaka. Autori su proširili istraživanja na cirkonijeve komplekse koji su sadržavali ciklopentadienilne ligande i pokazali da ti ligandi omogućuju formiranje veze N–H iz N_2 i H_2 . Naknadnim zagrijavanjem na 45 °C kida se veza N–N, a kontinuirana hidrogenacija na 85 °C dovela je do potpune fiksacije dušika u amonijak. Sve to mnogo obećava uzevši u obzir da proces još nije kataliziran.

Međutim, unatoč obećavajućem uspjehu, čini se da je još dalek put do praktičnog rješenja fiksacije dušika na sobnoj temperaturi jer katalitički postupak, bude li nađen, morat će biti jeftin kako bi mogao konkurirati moćnoj industriji koja proizvodi amonijak Haber-Boschovim postupkom.

Ključne riječi: *Fiksacija dušika; nitrogenaza; metalni kompleksi; biološka fiksnacija dušika*

Uvod

Poznavanje različitih mogućnosti dobivanja amonijaka od temeljne je važnosti za kemiju. Dušikov atom je bitan u funkcijama bioloških molekula, a u praktičnom smislu važna je komponenta gnojiva i najrazličitijih lijekova i smola.

Slavna Haber-Boschova sinteza amonijaka bila je prvi heterogeni katalitički sustav u industriji i još se uvijek isključivo primjenjuje. (Fritz Haber, 1868.–1934. njemački fizikalni kemičar, dobitnik je Nobelove nagrade za kemiju 1918. “za sintezu amonijaka iz njegovih elemenata”). Zajedno s Carlom Boschom on je otkrio postupak za proizvodnju amonijaka u industrijskom mjerilu; Carl Bosch, 1874.–1940., njemački industrijski kemičar razvio je Haber-Boschov postupak za sintezu amonijaka pri visokim tlakovima. Bosch je 1931. dijelio Nobelovu nagradu za kemiju s Fridrichom Bergiusom za “doprinosa otkriću i razvoju reakcijskih postupaka pri visokim tlakovima”.¹ Danas se Haber-Boschovim procesom proizvodi više od 100 milijuna tona amonijaka godišnje za potrebe kemijske industrije² i gospodarstvo.³

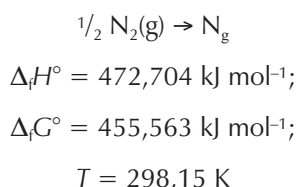
Iako nas molekularni dušik (N_2) okružuje kao pretežna komponenta zemljine atmosfere, dušik nije uključen u naš metabolizam. S druge pak strane dušik je bitan element u biokemijskim procesima. Međutim, samo mali broj organizama u stanju je iskoristiti elementarni dušik u pripravi životno važnih dušikovih spojeva. Taj se postupak naziva *fiksacija dušika* i uključuje enzim *nitrogenazu*. I dok su biljke začuđujuće uspješne u iskorištavanju relativno malih količina ugljikova dioksida iz zraka one nisu uspjele razviti postupak za iskorištavanje atmosferskog dušika iako je njegov obujmni udjel u zraku 78 %; izuzetak su biljke lepinjače (mahunarke) – *Leguminosae*, npr. grah, grašak, leća, soja, kikiriki, djetelina, bagrem, rogač i dr. Nažalost, fiksnacija atmosferskog dušika u amonijak, uz katalizator, na **sobnoj temperaturi**, za sada je neostvaren san iako ima naznaka koje obećavaju. Tako postoje mnogi primjeri dušikovih kompleksa s raznovrsnim stupnjem aktivacije. Nastoje se naći nove reakcije dušikovih kompleksa koje bi bile od praktične koristi u potencijalnim katalitičkim ciklusima. Bez sumnje ima uspjeha na području reaktivnosti dušikovih kompleksa i neprestano se otkrivaju sve reaktivniji dušikovi

⁺ Autor za korespondenciju.

kompleksi.⁴ Tako koordinacija molekuskog dušika na metalne komplekse prijelaznih metala, npr. cirkonija vezanog na ciklopentadienilni ligand, omogućuje stvaranje veze N–H iz molekula N₂ i H₂ i fiksaciju N₂ na relativno niskim temperaturama (~ 80 °C).

Fiksacija dušika u Haber-Boschovom procesu

Dušik (N₂) kemijski je vrlo inertan. Razlog je tomu što disocijacija N₂ u atome zahtijeva kidanje trostruke veze, za što je potrebna velika energija:

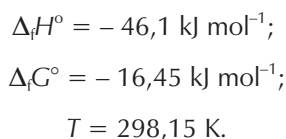


(supskript f označava stvaranje).

Zahtjev za tako velikom energijom djelomično je kompenziran vezama novostvorenih stabilnih produkata. Za reakciju



imamo

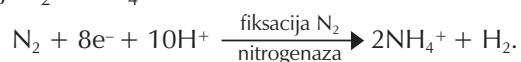


Reakcija je egzotermna. No brzina reakcije je pod tim uvjetima veoma mala. Ostaje jedino rješenje pomaknuti ravnotežu udesno povećanjem tlaka, u praksi na oko 200 bara. (Vidi se da se reakcija odvija uz smanjenje obujma reaktanta za faktor 2.) Postupak se danas provodi na 400–500 °C, uz katalizator, npr. prah željeza i njegova oksida Fe₃O₄, uz mali dodatak K₂O i Al₂O₃; no postoje i drugi katalizatori.

Biološka fiksacija dušika

Važno svojstvo mnogih cijanobakterija je njihova sposobnost fiksacije atmosferskog (molekuskog) dušika.⁵ Proces ovisi o enzimu *nitrogenazi*. Taj enzim može djelovati samo pod anaerobnim uvjetima. Smatra se da metabolizam cijanobakterija najbolje djeluje kod niskih koncentracija kisika, jer su ti organizmi ostaci približno dvije milijarde godina evolucije, pod tadašnjim uvjetima, kada je zemljina atmosfera bila siromašna kisikom.⁶

Biološki sustav koji sudjeluje u fiksaciji dušika sadrži enzim s metalom kao izvorom elektrona visoke redukcijske sposobnosti i jedan drugi enzim koji se koristi tim elektronima u redukciji N₂ → NH₄⁺:



Nakon fiksacije dušika slijedi nitrifikacija:



Nastaje nitrat koji velika većina biljaka može koristiti. Ti enzimi su pretežno proteini koji sadrže željezo i sumpor. Željezo je vezano na sumpor cisteinskog ostatka i na anorganski sulfid.¹ Od 1930. zna se da je molibden bitan u bakterijskoj fiksaciji dušika jer ako se ukloni molibden fiksacija dušika je zaustavljena, dok unošenje molibdena obnavlja proces. Magnezij i željezo također su bitni elementi.

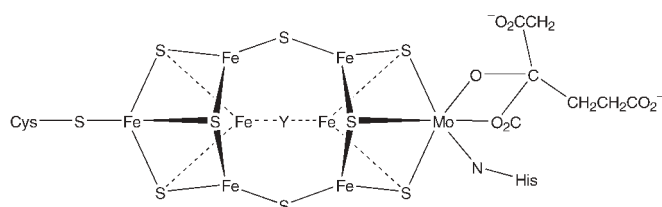
Nitrogenaza se može razdvojiti u dva proteina: jedan je Fe-protein s relativnom molekularnom masom od približno 260 000, a drugi MoFe-protein s masom od 240 000. Ti su proteini djelotvorni samo onda ako su pomiješani. Uz nitrogenazu za konverziju N₂ → NH₄⁺ nužno je potreban i adenozin-trifosfat (ATP). Također je apsolutno potrebno sudjelovanje jakog redukcijskog agensa budući da redukcija N₂ → 2N³⁻ zahtijeva 6 elektrona. Većina mikroorganizama rabi feredoksin u toj redukciji.¹ Feredoksin je topljiva komponenta u kloroplastu ("fer" simbolizira željezo a "redoksin" označuje redoks-protein). U svom reduciranom obliku feredoksin daje elektrone izravno u sustav koji reducira nitrat i sulfat putem NADPH (nikotinamid-adenin-dinukleotid-fosfat), slično kao što daje i u sustav koji reducira ugljikov dioksid.

Protein koji sadrži bakar (plastocijanin, PC) prenosi elektrone u transportnom lancu budući da su molekule PC topljive u vodi.

Kristalografske studije MoFe-proteina pokazale su da je taj protein metalni klaster. Radi se o spojevima s vezama metal-metal. Intenzivno prekrivanje d-orbitala javlja se kod takvih spojeva, što adekvatno tumači molekulsko-orbitalna teorija.⁷

U tipičnoj nitrogenazi "*C. pasterianum*" oba proteina MoFe-protein i Fe-protein, dijele jedan klaster Fe-4s feredoksinog tipa. Kasnije se pokazalo da se sav molibden i djelomično sumpor mogu izolirati kao netopljiva tvar relativne molekulske mase od 1000 do 1500. Ta je tvar nazvana željezni-molibdenski kofaktor (FeMoco); on sadrži 2 Mo, 6 do 8 Fe i 6 ili više atoma S.

Godine 1992. J. S. Kim i D. C. Rees sa *California Institute of Technology, Pasadena*, uspjeli su pokazati da kofaktor Fe-Mo sadrži 4Fe : 3S i Mo : 3Fe : 3S klaster, premoštene sa tri neproteinska liganda i dva 4Fe : 4S klastera, premoštena s dva cisteinska tiolska liganda. Šest od sedam Fe atoma u FeMo-kofaktoru čini se da imaju trigonalnu koordinacijsku geometriju, dok preostali atom Fe ima tetraedarsku geometriju. Atom Mo ima približno oktaedarsku geometriju. Sva-



Slika 1 – Pojednostavljena struktura klastera Fe-Mo-sumpor u MoFe-proteinu nitrogenaze. (Strukturu su riješili J. S. Kim i D. C. Rees, ref. 8.)

Fig. 1 – Simplified structure of Fe-Mo-sulphur cluster in MoFe-protein nitrogenase. (The structure was solved by J. S. Kim and D. C. Rees, ref. 8.)

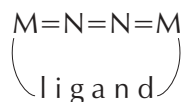
kako treba uočiti da su 6 od 7 atoma željeza koordinirani s tri atoma sumpora, a samo jedan atom željeza koordinira četiri atoma sumpora, slika 1. Smatra se da je ta neobična situacija povezana s koordinacijom N_2 kao prvim korakom njegove fiksacije.⁵

Iz dosad rečenog može se zaključiti da je još dalek put do potpunog razumijevanja mehanizma fiksacije atmosferskog dušika pomoću bakterija.

Reakcije N_2 s kompleksima prijelaznih metala

Koordinacija N_2 na komplekse prijelaznih metala uspješna je strategija za aktiviranje veze N–N. Međutim, vrlo je malo dobro definiranih kompleksa koji uključuju vezu metal- N_2 , a sposobni su sudjelovati u fiksaciji dušika. Toj priči o aktivaciji N_2 zasada se ne vidi kraj, kako ističu *Michael D. Fryzuk* i *Samuel A. Johnson* s *University of British Columbia, Vancouver, Canada*.⁴ Prikaz tih autora sadrži 127 referencija i svakako je jedan od najpotpunijih prikaza područja, neprekidnog sna o dobivanju amonijaka iz atmosferskog dušika pri niskim temperaturama i tlakovima, uz katalizatore, tj. sličnim uvjetima biološke fiksacije N_2 . U principu čitav taj problem može se reducirati na postizanje 6-elektronske redukcije $N_2 \rightarrow 2N^{3-}$.

Taj sumarni proces svakako uključuje više reakcijskih stupnjeva i katalizu. Treba imati na umu da energija za disocijaciju $N \equiv N$ nije jednako raspoređena na pojedine veze. Tako prvo pucanje veze zahtijeva više od polovice sveukupne disocijacijske energije.⁹ Općenito se smatra da uspješnu fiksaciju dušika treba tražiti u reakcijama koje uključuju binuklearni kompleksni međuprodukt tipa metal-NN-metal, tj. komplekse tipa:



Takav međuprodukt uzrokuje manji gubitak entropije od međuprodukata tipa M–NN (koji uključuje trostruku vezu), što uzrokuje relativno povećanje brzine reakcije.¹⁰ Dobro je poznato da povišenje entropije aktiviranja $\Delta(\Delta^\ddagger S^\circ)$ za $19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dovodi do povećanja brzine reakcije za jedan red veličine. Međutim, neobično je važno da oba tipa kompleksa posjeduju dodatni izvor elektrona blizu reakcijskog centra, što onda povećava elektron-donorsku sposobnost katalizatora. Takav izvor elektrona može biti klaster nekog niskovalentnog metalnog iona. Tako se povećava negativni naboj, a time i protoniranje dušikovih atoma, što pomaže redukciju N_2 .^{10–11}

Posljednjih godina pojavile su se u literaturi nove vrste μ -kompleksa s N_2 u ulozi prenosnog liganda. Tablica 1 sadrži nekoliko takvih kompleksa.

Koordinacija N_2 na kompleks prelaznog metala u homogenom sustavu često je učinkovita strategija za aktivaciju veze N–N, premda je samo malen broj dobro definiranih kompleksa metal- N_2 u stanju participirati u fiksaciji dušika.⁴ Tako se npr. kompleksi molibdena (Mo) i volframa (W) mogu protonirati i prevesti u amonijak;¹³ takav je postupak nedavno kataliziran i postignuti su, kako je navedeno, re-

Tablica 1 – Primjeri binuklearnih kompleksa s N_2 prenosnim ligandom

Table 1 – Examples of binuclear complexes with N_2 bridging ligand

| Kompleks Complex | Ref. |
|---|------|
| $[V(o\text{-Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{py})_2(\mu\text{-N}_2)]^{(a)}$ | 10 |
| $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ | 11 |
| $[\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ | 11 |
| $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Me}_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ | 12 |

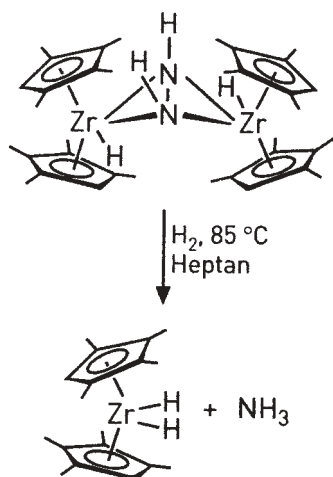
(a) $(\mu\text{-N}_2)$, mosni ligand

$(\mu\text{-N}_2)$, bridging ligand

zultati koje se uspoređuje s onima enzimatskih reakcija iz obitelji nitrogenaza.¹⁴ Premda računski studiji na modelnim kompleksima cirkonija ukazuju da ti kompleksi mogu potencijalno formirati vezu NH pri tlakovima od 1–4 bara, uz stvaranje prenosnog cirkonijeva hidrida, daljnja hidrogenacija dušika nije uočena.^{15,16} Jedan od posljednjih napora u aktiviranju dušika (N_2) sa željom da se dođe do amonijaka (NH_3) je onaj profesora *Paula Chirika* i suradnika sa *Cornell University, Ithaca, New York*.¹⁷ Oni su, naime, našli katalitički put za fiksaciju dušika koji se temelji na reakciji cirkonocen-diklorida s N_2 u organskom otapalu, primjenjujući natrijev amalgam kao redukcijsko sredstvo (izvor elektrona). Tom je reakcijom stvoren prenosni bimetalni kompleks gdje se N_2 koordinira između dva atoma cirkonija. Kratak prikaz tog istraživanja koje mnogo obećava donosi i *Chem. Eng. News* u kratkom prikazu autora *S. Rittera*.¹⁸ Kada se na spomenuti N_2 -kompleks djeluje s H_2 , atomi vodika adiraju se na N_2 -most i formira se novi kompleks. Zagrijavanjem na 85°C u atmosferi H_2 kompleks disocira i nastaje cirkocen-dihidrid i mala količina NH_3 . Treba naglasiti da NH_3 nastaje kada se tetrametilirani ciklopentadienilni ligandi uključe u reakciju. To ukazuje na to da tetrametilni ligandi mijenjaju koordinacijsku geometriju N_2 i na taj način može se formirati NH_3 . Slika 2 pokazuje bit pretvorbe. Treba imati na umu da opisani postupak nije **za sada** kataliziran, no otkriva mogućnost uspostavljanja N–H veze pod blagim uvjetima. Taj proces treba u budućnosti katalizirati. Ono što je bitno pokazano jest da male promjene u "arhitekturi" liganada mogu dramatično utjecati na reakcijski tok.

Unatoč uzbuđenjima i nadama koje se u literaturi ističu ipak se stječe dojam da je praktično rješenje problema fiksacije dušika pri niskim temperaturama i tlakovima još daleko. Treba imati na umu da će, ako se i kada se nađe adekvatni katalizator, postupak morati biti jeftin kako bi mogao konkurirati moćnoj industriji koja proizvodi amonijak Haber-Boschovim postupkom.

U međuvremenu, dok je ovaj rad u tisku, pojavio se u časopisu *Nature* relevantni rad¹⁹ i komentar tog rada²⁰ gdje se opisuje kako neke biljke iz roda leguminoza prevode organski vezani dušik u NO_2^- i NO_3^- . Te biljke akumuliraju u svojim listovima vrlo otrovnu 3-nitropropionsku kiselinu,



Slika 2 – Koordinirani N_2 u cirkonijevom međuproduktu može se hydrogenirati i pretvoriti u amonijak pod blagim uvjetima. Reakcija nije za sada katalizirana (vidi literaturu 18).

Fig. 2 – Coordinated N_2 in zirconium intermediate can be hydrogenated and converted to ammonia under mild conditions. The reaction is not catalytic as yet (according to the ref. 18).

koja biljku štiti od biljojeda. Kada lišće počinje odumirati, biljka oslobađa tu jako otrovnu kiselinu i rješava je se, kako ne bi ubila sama sebe. Njen metabolizam tada producira 3-oksopropionsku kiselinu, ali i nitrite i nitrate. Otpadanjem lišća ti se ioni vraćaju u tlo bez intervencije mikroorganizama. Tako nitrati mogu doći u tlo i u odsutnosti mikrobioloških nitrifikatora, napominju autori. No ovakav put nitrifikacije ima najčešće za nekoliko redova veličine manju šansu od bakterijske nitrifikacije o kojoj se govori u ovom članku. Međutim, u kiselom i izrazito vodenom tlu uobičajena bakterijska nitrifikacija može biti jako smanjena i čak postati manja od nitrifikacije putem organski vezanog dušika, što je, tvrdi se, dosada bilo nepoznato. To govori da nitrati mogu doći u tlo i u odsutnosti mikrobioloških nitrifikatora, što se smatra izvanrednim otkrićem.

Literatura References

1. S. Ašperger, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Second Edition, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2003, str. 308–310.
2. R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **42** (2003) 2004.
3. V. Smil, *Enriching the Earth*, MIT Press, Cambridge, MA, 2001.
4. M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **200** (2000) 379.
5. W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, New York, 1996, str. 68, 176.
6. W. T. Keeton, J. L. Gould, C. G. Gould, *Biological Science*, 4th ed., W. W. Norton, New York, 1986, str. 1040.
7. S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998, str. 345–379.
8. J. S. Kim, D. C. Rees, *Nature*, **360** (1992) 553; *Science*, **257** (1992) 1677.
9. A. F. Shilov, u A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, Eds., *Perspectives in Coordination Chemistry*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel i VCH, Weinheim, 1992, str. 233–244.
10. G. J. Leigh, R. Prieto-Alcón, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 921.
11. J. R. Dilworth, R. A. Henderson, A. Hills, D. L. Hughes, C. McDonald, A. N. Stephens, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 1077.
12. R. R. Schrock, R. M. Koledziej, A. H. Liu, W. M. Davies, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4438.
13. M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **186** (1999) 99.
14. D. M. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **301** (2003) 76.
15. H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 5754.
16. H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **19** (2000) 3393.
17. J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirick, *Nature* **427** (2004) 527.
18. S. Ritter, "The latest fix for nitrogen", *Chem. Eng. News*, February 9, 2004, str. 9.
19. C. R. Hipkin, D. J. Simpson, S. J. Wainwright, M. A. Salem, *Nature* **430** (2004) 98.
20. M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, July 5, 2004, str. 6.

SUMMARY

Synthesis of Ammonia (Nitrogen Fixation) – “Never Ending Story”*S. Ašperger⁺ and B. Cetina-Čižmek**

It is well known that the molecular nitrogen (N_2) is very inert. The dissociation of N_2 into atoms involves the breakage of a triple bond, which requires a high energy. This requirement is partly compensated by newly formed bonds of the stable NH_3 product. The reaction is exothermic and at room temperature the equilibrium is shifted well in the direction of the NH_3 formation (4 vol. of the reactants yield 2 vol. of product), but under these conditions the reaction is exceedingly slow. Even at $700\text{ }^\circ\text{C}$ the yield of ammonia is very small, but at about 200 bar and 400 to $550\text{ }^\circ\text{C}$, in the presence of a catalyst, the process can be successfully carried out. It is the well-known Haber-Bosch procedure. Applying this procedure, ammonia is nowadays globally produced in quantities of over 100 million tons annually. Nevertheless, over the years chemists have tried to develop an alternative procedure to the Haber-Bosch process that will enable nitrogen fixation under mild conditions, as in the biological nitrogen fixation under the action of the enzyme nitrogenase. The present knowledge of mechanism of *nitrogenase* action is described but we are still very far from the final understanding of its action.

It is generally considered that the successful nitrogen fixation under mild conditions should be found in reactions involving binuclear complex-intermediates, as are complexes of the type metal-NN-metal. Coordination of N_2 to transition metal complexes can activate and even rupture the strong N–N bond under mild conditions. Thus, coordinated N_2 in a zirconium intermediate, prepared by *P. J. Chirik* et al. at Cornell University, Ithaca, New York, yielded small quantities of ammonia. The authors extended their work on zirconium complexes containing cyclopentadienyl ligands and have shown that adjustment of the ligands allows direct observation of N–H bond formation from N_2 and H_2 . Subsequent warming of the complex cleaves the N–N bond at $45\text{ }^\circ\text{C}$, and continued hydrogenation at $85\text{ }^\circ\text{C}$ resulted in complete fixation to ammonia. This appeared very promising considering, that at room temperature the procedure is not yet catalysed, but there is hope that in the near future an adequate catalyst will be found.

In spite of the promising success it appears that it is still a long way from practical solving of the nitrogen fixation at room temperature because the catalytic procedure, when (if) found, has to be cheap to compete with the mighty industry producing ammonia by the Haber-Bosch procedure.

*Croatian Academy of Science and Arts,
Zrinski trg 11, 10000 Zagreb, Croatia*

** PLIVA-Research Institute Ltd.,
Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia.*

*Received May 14, 2004
Accepted July 5, 2004*