

有机电极过程

[美国] M·J·艾 伦 著

章学清 丁大綱 译

洛 漫 边秋岩 校

中国工业出版社

作者 M. J. 艾伦博士曾长期从事于有机电化学的研究，在这方面很有經驗。他在书中广泛收集了有机电化学的文献，并系统地加以論述，对有机电化学的基本理論和有关技术知識都作了介紹。本书內容共分八章 1. 有机电解的一般問題：論述了电极电位、介质、去极剂浓度 温度、电极材料、催化剂等等对电解的影响；2. 有机电解设备：着重对恒流电位设备的組成作了詳細的介紹，附有几种类型的氧化还原控制器电路示意图，并对隔膜材料、电解槽的結構、电极和参考电极进行了討論；3. 阴极还原：介紹了阴极还原历程和硝基化合物、亚胺类、亚胺酸酯类的还原；4. 羰基类化合物的阴极还原，包括醛、酮、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺等的阴极还原；5. 其它阴极还原：如不饱和化合物的加氢、生物碱、含硫、含砷、含氮磺酰化合物的还原；6. 阳极氧化反应：介紹了阳极氧化历程，重点討論了柯尔柏反应历程，并叙述了各种脂肪酸及其盐类的阳极氧化；7. 脂肪族化合物、杂环族化合物和芳族化合物的阳极氧化；8. 阳极取代：包括阳极氯化、溴化、碘化、氟化、硫氯化、硝化和烷氧基化。每章后均附参考文献，最后有索引。本书可供有机化学工作者和电化学工作者的参考。

本书第一至六章由章学清譯出，第七章由丁大綱譯出，第八章为二人合譯。全稿經洛漫、边秋岩校訂。

M. J. Allen

ORGANIC ELECTRODE PROCESSES

CHAPMAN AND HALL LTD—1958

* * *

有机电极过程

章学清 丁大綱 譯
洛 漫 边秋岩 校

*

化学工业部图书編輯室編輯(北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*
开本 850×1168 1/32·印张 61/8·插頁 1 字数 125,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数 0001—4,460·定价(科六) 0.95 元

*
統一书号: 15165·3514(化工-323)

目 录

原 序

著者前言

緒論 1

第一章 有机电解的一般問題 3

第一节 极化 3

第二节 可逆的电极过程 3

第三节 不可逆的电极过程 4

第四节 电极电位 4

第五节 电量曲线 10

第六节 电极的催化效应 10

第七节 合金电极 11

第八节 添加物的催化效应 12

第九节 介质的性质 14

第十节 去极剂的浓度 15

第十一节 搅拌 16

第十二节 温度 17

第十三节 交流电的同时通入 18

第十四节 时间对电解过程的影响 18

第二章 有机电解的设备与技术 21

第一节 电解设备 21

(甲) 人工控制的恒流电位装置 21

(乙) 自动控制电位装置 22

(丙) 隔膜 28

(丁) 电解槽 31

(戊) 电极材料 35

(己) 参考电极 38

第二节 一般技术 42

第三章 阴极还原 44

V

第一节	阴极还原历程	44
第二节	硝基化合物的还原	46
第三节	亚胺类与亚胺酸酯类的还原	52
第四章	羰基类化合物的阴极还原	55
第一节	醛类和酮类的还原	55
第二节	羧酸类的还原	66
第三节	酯类的还原	70
第四节	酰胺类与酰亚胺类的还原	71
第五章	其它阴极反应	83
第一节	不饱和化合物的加氢	83
第二节	生物碱的还原	86
第三节	含硫、含氯磺酰及含砷的各类化合物的还原	88
第四节	去卤反应	90
第五节	去磺反应	91
第六章	阳极氧化反应	95
第一节	阳极氧化反应的历程	95
第二节	脂肪酸及其盐类的阳极氧化	96
	(甲) 柯尔柏反应的历程	97
	(乙) 一羧酸类	101
	(丙) 羧酸类混合物	103
	(丁) 支链酸类及半酯类	105
	(戊) 不饱和酸类	106
	(己) 芳族酸类	107
	(庚) 取代酸类	108
	(辛) 二羧酸类	109
	(壬) 乙酰氧基取代、烷氧基取代与烷基取代	111
第七章	脂肪族、杂环族和芳族化合物的阳极氧化	117
第一节	脂肪族化合物的氧化	117
	(甲) 醇类	117
	(乙) 醛类	119
	(丙) 酮类	120
	(丁) 糖类	120
	(戊) 羧酸类	122

(己) 脂环族化合物	123
(庚) 其它脂肪族的阳极氧化	125
第二节 杂环化合物的氧化	125
第三节 芳族化合物的氧化	127
(甲) 芳族醛类和芳族酮类	134
(乙) 芳族羧酸类	135
(丙) 其它芳族化合物的氧化	137
第八章 阳极取代	145
第一节 阳极卤化	146
(甲) 氯化	147
(乙) 溴化	154
(丙) 碘化	157
(丁) 氟化	160
第二节 阳极硫氰化	162
第三节 阳极硝化	163
第四节 阳极烷氧基化	164
索引	168

人們常說，从古老的田地里，
每年都收到新谷；
千真万确，从古老的书本里，
人們也学到新科学。

——乔叟詩

緒 論

今天在电化学过程方面，当我们討論到超电位、介质、溫度 and 浓度等对于电解反应的进行具有影响的各种問題时，这些名詞仿佛是新的概念似的。但是文献指出：上一世紀的研究者們就已經非常熟悉这些現象，只是可能还没有达到对他们所观察到的这些現象給以确切的地步罢了。因此，我們現代在电解过程方面的知識，在某种意义上，也只是重新发现和进一步探討的結果。

早在十九世紀初期，雷諾尔德(Rheinold)和欧曼(Erman)就已經知道电是一种强有力的氧化剂和还原剂(文献1)，他們就已經电解过醇的稀水溶液。葛罗脫斯(Grutthus)有趣地发现：靛白在碱性介质中电解时，即在阳极生成蓝色沉淀物；而在改变电流的方向时，此沉淀物又会消失。在1830年，律多斯道夫(Lüdersdorff)首先对醇在不同电极上氧化时所生成的各种产物进行了詳細的研究。法拉第首先知道可以使用电流来进行一种化合物的合成反应或者降解反应。法拉第虽然进行了广泛的研究，还是沒有能够創立电解氧化与电解还原的理論；直到柯尔柏作出重要发现的时候，才創立了这些理論。在1825年，柯尔柏采用了电解的方法，把氯甲基磺酸中的氯完全用氯来取代。他也发现：三氯甲基磺酸在水溶液介质中和鉑阳极上被完全分解。关于这一点，他曾这样說过：“此酸在最强的氧化性介质中也很稳定，但在鉑

阳极上却不难分解”。柯尔柏又对有机物质的阳极氧化进行了研究，并在一价脂族酸盐类的电解反应中合成了炔类。由于这些发现，人们又把研究的范围扩展到电解对于芳族炔类及其衍生物所具有的效果方面。直到十九世纪的最后几年，葛特尔特曼 (Gattermann)、哈布尔 (Haber)、罗勃 (Löb) 和塔菲尔 (Tafel) 等人在电解氧化与还原对于有机化合物所具有的效果方面，又作出了巨大的贡献。

哈布尔提出了控制电极电位的概念，为有机电极过程的系统研究奠定了良好的基础。哈布尔在 1898 年发表了一篇论文(文献 2)，讨论了硝基苯的逐步还原问题。例如他指出了：在使用不同的阴极电位时，可以得到氧化偶氮苯或者肼撑苯。他说：“到目前为止，人们一直认为电流在有机电化学方面是这样的一种反应的手段：这种反应的效果取决于电流密度和电流持续时间，有时也取决于电极材料。这种看法是不全面的，因为氧化反应和还原反应主要是取决于发生这些反应的电极上的电位。电流密度、电流持续时间以及电极材料，只当在它们能够决定电极电位及其在电解过程中电极电位的变化时，才具有重要性。”以后有机电解方面的研究者们似乎在很大的程度上忽略了这一事实，结果就只有一些经验知识被传授下来。但近来人们又在控制电位电解方面重新发生了兴趣；由于重新发现了哈布尔已进行过的工作，现在就可预料在有机电解的量的研究方面将会得到更大的发展。

参考文献

- (1) *Gmelins Handbook*, English translation, Vol. I, 1848; Vol. VIII, 1853; Moser, *Die elektrolytischen Prozesse der organische Chemie*, 1910, pp. 1-13.
- (2) Haber, *Z. Elektrochem.*, 1898, 4, 506.

第一章 有机电解的一般問題

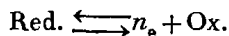
第一节 极 化

电流的通过会使电解設備内电极的电位移动。当发生电解氧化或电解还原时，电极处于不平衡状态。在这种情况下，电极即已极化。因此，当构成电解槽的任何一对电极連接到外部的电源上，使电流通过时，这对电极已极化。那些使电极回复到平衡状态的物质，即称为去极剂。因而一种易于氧化或还原的化合物进行电解氧化或电解还原时，这种物质就会使电极回复到平衡的状态。

第二节 可逆的电极过程

本书的主要目的是叙述不可逆的有机电极过程，因此对于可逆的电极过程只能简单的提一提。

因为还原是負电荷增加，或者是获得电子；氧化是負电荷减少，或者是失去电子，故我們可以設想：氧化体和还原体之間的平衡状态可用下式表示：



式中 Red. 代表还原体，Ox. 代表氧化体， n_e 代表与此变化有关的电子数目。

要使可逆的氧化还原过程得以进行，电解系統内就必须同时存在有氧化体和还原体，而电位的微小变化也必须能使某一种体轉变为另一种体，其轉变量則視电位的变化量而定。这也就是说，如果电位正性增加，就会失去电子而发生氧化作用；如果电位負性增加，就会使氧化体获得电子。因此上式中的可逆的电极过程的电位平衡关系可用下式来表示：

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox.})}{(\text{Red.})}$$

式中 E_0 是标准的氧化-还原电位, (Ox.) 和 (Red.) 是氧化体和还原体的浓度, n 是与此变化有关的电子数目。

第三节 不可逆的电极过程

如前所述, 有机化合物的电解氧化或电解还原过程大多是不可逆的。但也有一些值得注意的例外情况, 例如: 苯醌 $\rightleftharpoons$ 对苯二酚, 无色的母体 $\rightleftharpoons$ 有色的三苯甲烷染料。但是这种情况毕竟是少见的, 所以一般我们必须凭借于经验数据。可逆的电极过程中没有一定的电位, 其电位随氧化体和还原体的量而异, 应用可逆反应的热力学表示式即可求出; 但在不可逆的电极过程中却不是这样。因为在不可逆的过程中, 电位不仅取决于氧化体和还原体的浓度, 而更重要的是取决于介质的性质, 它的酸度或碱度, 电极及其来历, 故适用于可逆过程的那些简单原则, 不适用于不可逆过程。必须注意: 在化学的可逆性和热力学可逆性之间存在着明显的区别。酮 $\rightleftharpoons$ 仲醇, 这个反应在化学上是可逆的, 自然在热力学上就没有固定的可逆电位。这倒不是说: 酮一经电解还原成醇, 它就不再会电解氧化成为酮。醇再转变为酮是可能的, 但这种转变需要完全不同的电位、介质、酸碱度、和电极材料等条件。

根据弗里兹·哈布尔(Fritz Haber)的说法, 氧化或还原过程主要决定于发生此种过程的电极电位, 因此我们应该先谈谈电极电位。但是, 我们如果不考虑到电解的介质, 这介质的酸碱度, 去极剂的浓度和电极材料等问题, 那么电极电位就只是一个抽象而无意义的名词。从这样的观点出发, 本章对于电极电位及在电极表面上控制电极电位的各个因素都将一一论述。

第四节 电极电位

用锡和盐酸来使酮还原, 通常可以得到醇。合成化学家对此

問題作了更进一步的考虑，认为在加氢生成醇的时候，有两个电子发生了变化。在这个反应中，还有一定的电动势。因此这一反应如果在适当的介质中，并且在相同的电动势下，以电解的方法进行，那末电极就会提供此一还原反应所需的两个电子，而介质也就会提供所需的氢。

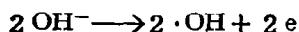
我們可以把这电动势看作电极电位，或者参考电位（而饱和的甘汞电极則作为标准参考电极）。获得所需电极电位的方法有二。第一个方法是使用适当超电位的电极材料。超电位就是最初发生气体时的电位与同一溶液中电极的理論可逆电位之間的差（文献1）。电极的氢超电位愈高，則其还原能力也愈强，或其放出氢的能量也愈大。阳极所放出氧的氧化能力和能量也同样取决于氧超电位。因此我們可以把电位看作为所放出的氢或氧的位能的衡量标准。

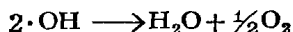
路布兰 (LeBlanc) (文献2) 指出，酸和碱的水溶液在光滑鉑电极上的“分解电位”通常是在 1.7 伏特左右(参看表 I:1)。

表 I:1 酸和碱在水溶液中的分解电位

酸	伏 特	碱	伏 特
硝 酸	1.69	氢氧化鉍	1.74
硫 酸	1.67	氢氧化鈉	1.69
磷 酸	1.70	三甲基氢氧化鉍	1.74
三氯醋酸	1.66	二乙基氢氧化鉍	1.62
高氯酸	1.65	氢氧化鉀	1.67

当有足够的电流开始通过溶液，而同时在阴极有氢气发生，在阳极有氧气发生时，这时的电位称为“分解电位”。在各种不同溶液中，分解电位却是相同的，按照路布兰的解释，这是因为在各种情况下，水的水解作用是相同的，在阴极放出氢离子，在阳极放出羟离子，而羟离子又通过下列过程而生成氧：





氢卤酸水溶液的分解电位较低(参看表 I:2),这是因为放出卤离子所需的电位低于放出羟离子所需的电位。

表 I:2 氢卤酸水溶液的分解电位

氢碘酸	0.52 伏特
氢溴酸	0.94 伏特
氢氯酸	1.31 伏特

如前所述,酸或碱的水溶液的分解电位是在 1.7 伏特左右。但这只是在使用光滑的铂电极时是如此。在相同的介质中如果使用其他电极,则其分解电位也随之而异。

金属的相对还原能力或氧化能力可从表 I:3 中看出来。

表 I:3 阴极和阳极的超电位

	氢 超 电 位 (在 $N \text{H}_2\text{SO}_4$ 中)	氧 超 电 位 (在 $N \text{KOH}$ 中)
钨	0.00	0.43
金	0.02	0.53
铁	0.08	0.25
光滑的铂	0.09	0.45
银	0.15	0.41
镍	0.21	0.06
铜	0.23	—
锡	0.48	0.43
锡	0.53	—
铅	0.64	0.31
锌	0.70	—
汞	0.78	—

从这表中可以看出,汞、锌、铅和锡是难以进行还原的化合物的最好电极,而镍、铂和铜则是容易进行还原的化合物的最好电极。

这与过去的实验结果是相符合的。硝基化合物在酸性介质中在高超电位电极(如铅、汞、锡或锌)上进行还原即生成胺,在

低超电位电极（如鎳或鉑）上則可得到中間还原物（例如苯胍）或从苯胍衍生出来的氧化偶氮化合物和氢化偶氮化合物（文献3）。

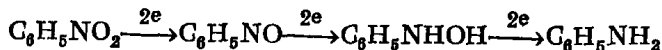
6 很多种金属用作阳极时，在有去极剂存在的情况下，很难得到稳定的阳极电位，因此用于电解氧化的电极金属比較少。电位常从低值迅速上升到高值，在低值时阳极溶解，而在高值时則呈鈍性而放出氧。但由于鉑几乎始終呈現鈍性，金有时也是这样，我們就可以用这些金属来得到分段电位。

对于阳极氧化电极的效率方面，很难說出一定的規律。如果氧化过程是由活性氧引起，那末高阳极电位即表明較强的氧化力。但并不是在所有情况下都是如此，本书后面还要讲到有些氧化过程是与阳极电位无关的。在那些情况下，有效的氧化剂可能不是氧而是其它物质，也可能是过氧化氢。用作阳极的金属的首要条件是：它在所用的电解质中基本上必須是鈍性的。当在沒有卤素存在的情况下，鉑或金等金属通常不会发生变化，因而适用于作为阳极。有时即使用氯化物但数量不多时，也可使用鉑或金等作为阳极。如果所用的电流密度較大，也可使用鈷或鎳作为阳极。如果所用电流密度更大，也可使用鉄作为阳极。但只要这种金属一經呈現鈍性，則在电流密度較低的情况下，也就可以用作阳极。在中等浓度的酸溶液中，也可以用鉛作为阳极。在硫酸介质中，鉛的表面首先生成硫酸盐层，以后轉变成氧化物层。在碱性介质中，所用金属的氧化物必須是不溶解的。鉛在碱性介质中，在电流密度較小时不具鈍性因而能够溶解，但在电流密度較大时，却可作为不溶解的电极。在碱性介质中，鉑也适合于作为阳电极，跟在酸性介质中一样。

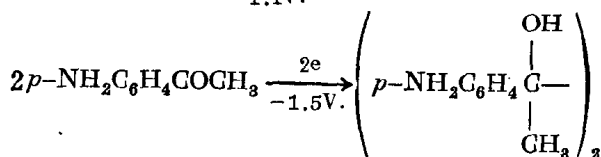
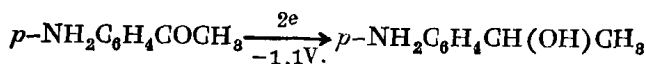
在工作电极上得到所需电极电位的第二个方法是：利用高氢超电位金属（汞）于还原，或是利用高氧超电位金属（鉑）于氧化，并控制通过电解槽的电压来得到所需的电极电位。工作电极的电位是根据标准参考电极，由真空管伏特計来測量的。关于这点，在第二章中还要讲到。

只要改变电极电位，我們常常可以使用相同的电极、相同的

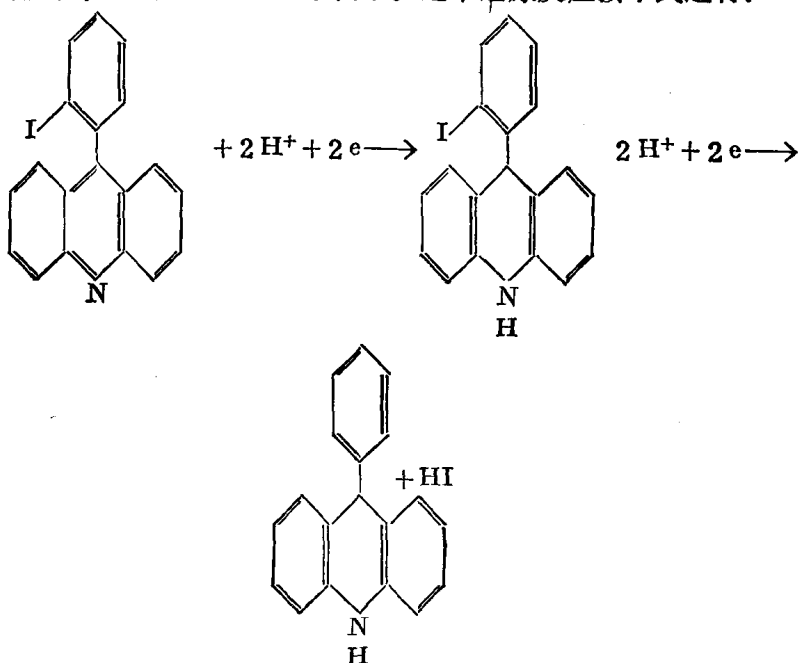
介质和相同的温度来从相同的开始物质获得不同的生成物。哈布尔(文献4)在研究硝基苯的还原时就指出了这一事实,他在实验中最初得到亚硝基苯,然后得到肼,最后得到苯胺:



反应的每一个步骤都由阴极表面的电位来控制。他也指出:对氨基苯乙酮也可以根据汞阴极电位的不同而在汞阴极还原仲甲醇(基)化(合)物(hydrol)①或还原成频哪醇(文献5),



9-(磷碘苯基)吡啶的逐步还原(文献6)是利用控制电位来得到所需的部分还原物的另一个例子。这个还原反应按下式进行:



① 参见第三章首注文——译者。

电极电位是决定电解还原反应的最重要因素，这个事实是不难理解的。例如：在一还原反应中，当电流密度保持不变时，起始电位将随还原的进行而增加，如表 I : 4 对甲氧基苯乙酮的还原数据所示（文献 7）。这说明：如果要在固定的电流密度条件下，使具有两个可还原中心的一种化合物中较易还原的那个中心发生还原变化，我们就必须选择一个具有适当超电位的电极，来阻止二个中心的同时还原。这也就是说：在某一电位下的电解相当于使用某一种还原剂或者氧化剂，而在恒定电流密度下的电解，则相当于在同一个反应器中，使用多种还原剂或者氧化剂。所能得到的最大电位当然取决于所用的电解材料。

表 I : 4 在醋酸钾的甲醇水溶液的介质中，对甲氧基苯乙酮还原为频哪醇

时 間 (分钟)	参 考 电 位 (根据饱和甘汞电极)	电 流 密 度 安培/厘米 ²
0	2.40	0.288 ↓ 0.288
2	2.46	
3	2.48	
5	2.50	
7	2.58	
9	2.60	
11	2.79	
13	2.86	
14.6	3.00	

但这并不是说在恒定电流密度下的电解毫无价值。如果我们要使具有一个或几个可还原中心的一种化合物全部还原，那末只要所用的电极电位大于所需反应所要求的最小电位就可以，使用那种电极电位通常是无关重要的。在这些情况下，使用恒定电流密度的电解，尽管在电流效率上可能有些损失，但其结果却是令人满意的。

第五节 电量曲线

如果在一种没有去极剂的介质中，把一个不断增大着的电位使用于阴极，就会产生一个较小的电流(a)，其原因可能是由于氢从电极上发生扩散，或是由于在溶液中有微量的可还原物质存在。当电位达到一定的电压(b)时，即可在阴极看到有氢气泡发生，电流也将迅速增大(参看图 1:1 中的曲线 A)。

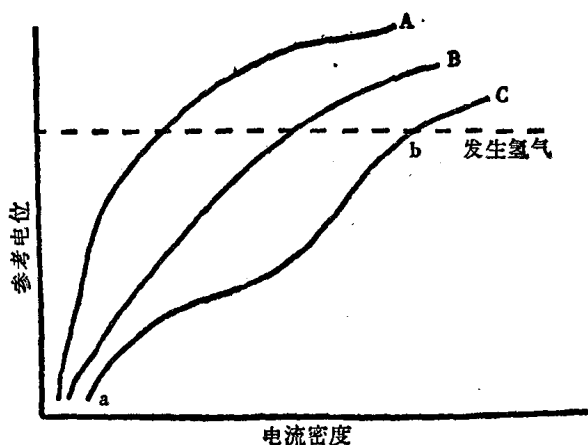


图 1:1 阴极还原中的参考电位

如果介质中存在有还原较慢的去极剂（象很多有机化合物那样），即可得到电量曲线 B 。如果存在有迅速还原的去极剂，即可得到电量曲线 C 。从曲线 B 和 C 中，我们可以看出：只要把电位控制在某一点，就可以控制电极的还原能力。仅仅把电流密度固定在某值上是不够的，如上文所述，因为这时去极剂将因与氢作用而除掉，这就会使电位增大，结果会有氢气发生。但是我们可以对电流密度加以调节，以保持固定的电极电位。

第六节 电极的催化效应

一般說，电极的超电位的高低是衡量它的还原能力的一种适当方法。但是在某些情况下，电极材料的性质会对反应产生显著的催化效应。此时低超电位电极的效果可以与高超电位电极一样，或者甚至更大些。硝酸经过阴极还原而变成氨就是一个例子。如果使用一种较高超电位的阴极（如铅汞齐），就只能得到少量的

氨，但得到大量的脛；当使用低超电位的海綿銅时，則氨的收率非常高（文献 8）。

同样地，当酮在較高的超电位阴极上还原时，通常得到頻哪醇。当使用較低超电位的鋇电极时，則可得到还原程度更高的烴（文献 9）。在介质或电极中如果含有一定量足以引起催化效应的銅、鉑或銀等金属，則高超电位电极使化合物还原的能力也就受到影响。因此电极必須絕對純粹。汞和鉑的純度可以达到極高，因此我們通常把汞用于还原，把鉑用于氧化。

在某些情况下，阳极金属的催化效应比电位更为重要。在平滑的鉑电极上，在碱性介质中使碘酸盐氧化时，如果增大电极电位，就可使过碘酸盐的产率增大。但使用二氧化鉛作为电极，即使此电极的阳极电位比較低，仍可以得到更多的产量（文献 10）。因此在这种情况下我們很难說电位是这一过程的决定性因素。若将甲醇置于稀硫酸介质中，在一平滑的鉑阳极上进行阳极氧化，即可得到甲醛，收率为 80%。当使用鍍鉑的鉑阳极或二氧化鉛阳极时，甲醛的产量就减少，而甲酸和二氧化碳之类氧化程度更高的产物的产量却增多（文献 11）。在很多氧化过程中，使用鍍鉑的鉑或者用二氧化鉛可以得到較好的結果。在苯衍生物的氧化过程中更是如此。

第七节 合金电极

如前所述，使用某些較低电位的电极和使用較高超电位的电极比較起来，可能使化合物达到更高的还原效率。我們又发现，在某些情况下，使用合金电极，可以得到更好的效果。

若使用鎳中加有 12% 鉄的合金阴极，則硝基苯在醇和碱溶液中的还原效率可从 58% 增至 72%（文献 12）。若使用鉛-錫合金或鉛-銅合金电极，則能使丙酮电解还原成頻哪醇的收率大大提高（文献 13）。

第八节 添加物的催化效应

除了某一电极材料或者某一合金电极对反应具有催化效应以外，将各种盐类加入电解质中对于电解还原生成物也具有影响。将铅或汞的盐类加到低超电位电极（例如镍）上，会提高电极的效率。某些金属也会沉积在阴极上，再与去极剂作用，然后从溶液中再沉积出来。在阴极电解液中，如果溶解有锌、铅、或锡的氢氧化物，则硝基化合物在碱性介质中还原成氢化偶氮基衍生物的收率可以提高（文献 14）。铅可能会引起阴极超电位的增高，但锌盐或锡盐的这种作用，则可能部分是由于各该金属的化学反应（文献 15）。靛蓝在锌阴极能还原成靛白。当有锌盐存在的情况下，在其它阴极上也会发生这个反应（文献 16）。这类还原过程也可以使用锌的化学反应。同样地，在从邻硝基苯甲酸甲酯合成邻氨基苯甲酸甲酯时，使用铅阴极，可以有 40% 的收率。如果在电解介质中加入足量的氯化亚锡，以引起催化作用，则收率可增至 90%（文献 17）。

在碱性介质中或是在有碱性盐存在的情况下，在汞阴极上进行的电解还原，可能是由于汞齐引起的化学还原所致。苯甲酸在碱性介质中可以还原成四氢化合物（文献 18）。这个反应也可借助于钠汞齐的化学反应。罗勃（Löb）和摩尔（Moore）（文献 19）进行过硝基苯在碱性介质中的控制电位还原实验，并且报导说：铜粉的加入使苯胺的产率从 33.2% 增大到 52.6%。虽然苯胺可以用铜粉还原为苯胺，但在这情况下，还原作用是否由于化学作用所致，尚属疑问。某些德国专利（文献 20）认为：当使用铜阴极时，加入一些金属粉，特别是铜粉，可使各硝基化合物容易地还原成相应的胺类。这样，某些很难还原的氧化偶氮基化合物（例如邻氧化偶氮氯苯）也就有可能还原为相应的胺类。

另一种类型的催化作用，是加入一些能够存在于两个氧化价态的离子如钛、钒、铬、铁、和铈等的离子。在某些情况下这能够增强还原效率，这些离子有时称为“氢载体”。例如 Ti^{+4} 在阴极