

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

О ЗНАЧЕНИИ

**ТВОРЧЕСТВА АКАДЕМИКА В. А. КИСТЯКОВСКОГО В СОЗДАНИИ
СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Участие академика В. А. Кистяковского в создании электрохимии тесно связано с различными этапами ее развития и берет свое начало от 1890 г., когда вышла в свет его работа о растворах двойных солей, о которой упоминал в своем докладе А. Н. Фрумкин.

Таким образом, академик Кистяковский впервые выступил на поприще научной работы по электрохимии в первые же годы после первоначального возникновения и обоснования классической теории электролитической диссоциации (1884—1887 гг.) Аррениуса—Оствальда на базе работ Фарадея, Гитторфа, Вант-Гоффа и др., сыгравшей громадную роль в деле создания современной электрохимии и других химических дисциплин.

Конец XIX столетия и начало XX являются периодом бурного развития теоретической электрохимии и завоевания ею ведущего положения в ряде важнейших отраслей промышленности: в химической (щелочи, гипохлорита, хлораты, персоли и др.) и в электрометаллургии добывающей и обрабатывающей (гальваностегия и гальванопластика).

В теоретической электрохимии данного периода особенно отметим «осмотическую» теорию Нернста (1888—1889 гг.), явившуюся на данном этапе весьма прогрессивным явлением в науке.

После того как на базе уравнения Гиббса-Гельмгольца возникла термодинамическая теория (1882г.), обосновавшая количественную связь между электроэнергией, возникающей в гальванических элементах (цепях), и химической энергией протекающих в них реакций, дальнейшее развитие теории сильно стимулировалось осмотической теорией. Основной ее заслугой явилось то, что она дала начало наглядным, образным, хотя и условным, представлениям о механизме возникновения электродных потенциалов и работ гальванических элементов.

Кроме того, на основе теории Нернста возникли общеизвестные уравнения для концентрационных, диффузионных и окислительно-восстановительных потенциалов и известные расчетные формулы, широко применяемые в работах по теоретической и прикладной электрохимии. Тогда же были разработаны методы электрохимических измерений — электрометрии.

На основе большой экспериментальной работы возник известный электрохимический (электролитический) ряд напряжений, дающий основы систематики электродных потенциалов и количественные выражения так называемых нормальных потенциалов для металлов, а также для газовых окислительно-восстановительных и других электродов.

Вклад В. А. Кистяковского в электрохимию на данном этапе ее развития заключается, во-первых, в том, что он предложил очень удобный кулонометр, позволявший сделать весьма простые, очень точные определения количества электричества и нашедший себе широкое применение для лабораторных исследовательских работ и для учебных целей.

С 1901 г., В. А. Кистяковский приступил к исследованию явлений пассивности и так называемых мотохимических и мотоэлектрических явлений, в связи с чем им подверглись изучению электродные потенциалы таких металлов, как магний, хром, железо, алюминий, ранее изучавшиеся слишком мало, несмотря на своеобразные особенности, отличающие их от металлов, которые можно назвать «типичными» по их электрохимическим свойствам.

Эти последние занимают прочное положение в электролитическом ряду напряжений вследствие устойчивости и воспроизводимости их твердо установленных электродных потенциалов. В противоположность им металлы, привлекая внимание В. А. Кистяковского, обнаруживают сильную зависимость потенциалов не только от условий, предусмотренных термодинамической теорией гальванических элементов, но и от ряда факторов, представляющихся часто случайными с точки зрения теории классической электрохимии.

В частности, при изучении магниевых электродов В. А. Кистяковским были обнаружены следующие явления.

При замыкании через дополнительное небольшое сопротивление магниевое электрода с медным вначале наблюдается значительный электроток, сила которого сначала быстро понижается, достигая некоторого минимума, а затем вновь растет, чтобы затем вновь понизиться. Уже при непосредственном погружении магниевой пластинки в раствор едкого кали наблюдается падение электродного потенциала, т. е. пассивирование магния, хотя по внешности магний остается неизменным.

Весьма особенные свойства обнаружились для гальванического элемента, составленного из магниевых электродов в растворе цианистого калия. Между обоими электродами возникали значительные разности потенциалов, если один из электродов был погружен значительно глубже поверхности раствора, а другой, будучи введен сверху, еле соприкасался с его поверхностью.

При действии внешнего электротока (6,1 в) на систему из магниевого анода и медного катода непосредственно после включения тока сила его выражалась значительной величиной—около 50 м. а., которая в течение одной минуты сильно понижалась, например, до 2 м. а., а затем постепенно вновь повышалась, причем рост и падение тока повторялись периодически. Таким образом, создавалось впечатление, что магниевый анод поляризуется без видимых причин, что на нем возникают какие-то периодические временные сопротивления. Аналогичные явления поляризации—пассивирования—были замечены для магниевых электродов в растворе едкого кали.

При нахождении магния, погруженного в растворы некоторых электролитов, в паре со стандартным электродом (например, с 0,1 N каломельным) от времени до времени возникали более или менее значительные колебания потенциала магния, что было затем объяснено В. А. Кистяковским как следствие сотрясений установки, иногда самых незначительных; затем оказалось, что такие изменения потенциалов возникают при вынимании магниевых электродов из раствора и при их введении в него, а также при всяком движении магния в растворах. Эти явления В. А. Кистяковский назвал «электро-мотохимическими».

Изменения потенциалов были весьма значительными (от нескольких милливольт до десятых вольт), зависели от природы электролита и являлись достаточно воспроизводимыми лишь при строгом соблюдении постоянства всех условий опыта. Для очень многих электролитов абсолютные величины потенциалов при движении были больше, чем при покое, но для раствора едкого кали наблюдалось обратное, т. е. потенциалы при движении были меньше (при движении—1,42, в покое—1,78).

Далее было обнаружено, что даже при полном покое магниевых электродов, например в растворе 0,5 м сульфата калия в присутствии гидрата

окиси магния, имеют место периодические колебания потенциала, причем внезапные изменения их наступали при одном из опытов каждую минуту с четвертью.

Поставив это последнее явление в связь с периодическими явлениями при растворении хрома в опытах, наблюдаемых В. Оствальдом, В. А. Кистяковский перешел к изучению электродного потенциала хрома, для которого тоже нельзя было установить истинные величины его нормального электродного потенциала.

При выполнении этих экспериментов В. А. Кистяковский пользовался (смотря по обстоятельствам) либо хромом, пассивированным воздухом и другими окислителями, а также контактом с платиной, либо активированным контактом с палочкой магния в растворе электролита; при этих последних условиях образовывалась гальваническая пара, и хром покрывался водородом, его активировавшим. (Способ активирования предложен В. А. Кистяковским.)

Для многих экспериментов критерием активности хрома служило выделение водорода при взаимодействии металла с электролитом—соляной или серной кислотой. Особенностью хрома оказалось то, что обнаруженные для него явления, мотехимические по В. А. Кистяковскому, дали себя знать лишь в присутствии достаточного количества хромовой кислоты.

Аналогичные электромотехимические явления были найдены и подробно изучены у железа, чистого и технического, а также у алюминия.

В результате всех экспериментов над четырьмя «аномальными» металлами В. А. Кистяковский пришел к следующим обобщающим выводам¹.

«При определении электродвижущей силы компенсационным методом сила тока данного гальванического элемента компенсируется силой тока от аккумуляторов. Если гальванический элемент подобно самим аккумуляторам состоит из двух электродов, поверхность которых (каждого отдельно) одинакова во всех точках, если, далее, у этих поверхностей сохраняется везде одна и та же концентрация электролитов, взаимодействием с которыми определяется E_h электрода, тогда, очевидно, ни движение электрода, ни движение электролита не должно влиять на величину э. д. с. измеряемого гальванического элемента.

Этот случай будет соответствовать идеальному обратимому электроду. При компенсации таких электродов все химические процессы, происходящие на их поверхности, уравнены противодействующими этим процессам электрическими силами. Итак, ясно выступают два требования для таких обратимых идеальных электродов: 1) однородность их поверхности; 2) отсутствие (непредвиденных основной теорией) химических процессов на этой поверхности в момент компенсации током.

Реальные электроды только более или менее приближаются к этим идеальным требованиям.

Это обобщение служит весьма важным дополнением к теориям Де-Лавуа, Уиснея и др., к теории микроэлементов, микробатарей, являющихся основной причиной коррозии (гальванокоррозии) металлов в присутствии жидкой фазы.

Из других главных выводов В. А. Кистяковского отметим следующие.

Гальванические элементы (устроенные из идеальных электродов или отдельные электроды) дают одинаковую э. д. с. как в покое, так и при движении, встряхивании и т. д.

На поверхности неидеальных электродов в большей или меньшей степени развиваются электродные микропроцессы, приводящие к изменению концентраций электролитов в растворе и тем самым—к изменениям э. д. с. отдельных микроэлементов (согласно современной терминологии) и микробатарей в целом.

¹ Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов. 1910 г., стр. 35 и т. д.

Далее, в присутствии кислорода, окислителей и даже при непосредственном взаимодействии с водой на металлах наблюдается возникновение «нерастворимых» пористых осадков основных солей магния или окиси магния. Этим осадкам на магнии и на других металлах принадлежит основная роль в пассивировании металлов, что еще в большей степени осложняет электродные процессы и способствует большому непостоянству электродных потенциалов. Особенно характерные случаи пассивирования возникают, когда на металлах появляются окиси в виде аморфной, стекловидной пленки, покрывающей металл сплошным слоем.

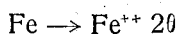
Несомненно, большое значение для «аномальных» явлений на электродах является выделение на них водорода в результате взаимодействия металлов с водой. В этих случаях и в присутствии кислорода воздуха на электродах, кроме основного процесса перехода катионов из металла в раствор $\text{Me} = \text{Me}^{n+} + n\ominus$ возникает э. д. с. за счет работы локальных газовых водород-кислородных элементов.

В разделе докторской диссертации «Теория железного электрода» мы находим следующие обобщения, относящиеся также (в большей или меньшей степени) и к другим разбираемым металлам.

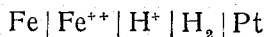
Переход металлов в активное состояние из пассивного совершается или разрывом пассивирующей пленки при катодном полярировании внешним током вследствие восстановления окислов водородом или при переходе пленки (под влиянием других факторов) из аморфного состояния в кристаллическое. Вследствие этого в промежутках между кристаллами появляются поры, которые, как правило, делают возможным нормальные процессы растворения $\text{Me} \leftarrow \text{Me}^{n+} + n\ominus$ и металл, таким образом, становится активным.

Периодические явления представляют не что иное, как борьбу между процессом непрерывного возобновления аморфных окислов, вследствие окисления металла, и процессом их кристаллизации.

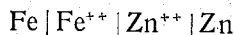
Итак, на неидеальных электродах разбираемого типа протекает целый ряд взаимно накладывающихся процессов и только для одного из них можно было заранее предугадать возникающий электродный потенциал; таковым является переход железа в ионное состояние:



В. А. Кистяковский вычислил этот потенциал, основываясь на величинах теплового эффекта химических реакций в гальванических элементах:



и



Средняя величина нормального потенциала для железа оказалась равной 0,49.

Эта величина и сопоставление результатов многочисленных и разнообразных экспериментов дали возможность построить следующую схему изменения состояний для железного электрода, которая с соответствующими поправками может быть применена к другим неидеальным электродам.

Таблица показывает, что при соответствующих условиях на железном электроде возникают потенциалы, соответствующие строго определенным электрохимическим процессам $\text{Fe} \leftarrow \text{Fe}^{++} 2\ominus$, либо тому, который имеет место в водородо-кислородном элементе.

Отмечены также условия неактивного состояния, а также и те, при которых электрод пассивируется за счет кроющих (защитных) оксидных пленок.

Основные труды В. А. Кистяковского вышли в свет в то вре-

Таблица ε_h газового и железного электродов

Кислород-водородный электрод		Железный электрод	
Газ, находящийся в платине и прилегающем электролите	ε_h в вольтах	ε_h в вольтах	Состояние железного электрода
H_2 (давление > 1 атм.) электролит—NaOH	0,74	от 0,5 до 0,9	1. Надактивное состояние железа в концентрированных щелочах
H_2 (атмосф. давление) электролит $\rightarrow$ NaOH			
(давление меньше атмосферного) электролит $\rightarrow$ NaOH			
		от 0,43 до 0,49	2. Активное железо в отсутствие кислорода воздуха. Электрохимич. реакция $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2\ominus$
H_2 (давл. выше 1 атм.), электролит $\rightarrow Na_2SO_4$	0,25	от 0,00 до 0,43	3. Временное надактивное состояние. Активное состояние железа в присутствии кислорода воздуха. Электрохим. реакции: $H_2 = 2H^+ + 2\ominus$
H_2 (давл. выше атм.), электролит $\rightarrow H_2SO_4$	$> 0,00$		
H_2 (в растворе Na_2SO_4)	0,25	от $-0,2$ до $0,2$	4. Мотохимические и периодические явления; пассивное состояние в разбавленных растворах щелочей
H_2 (в растворе H_2SO_4)	0,00		
O_2 (в растворе NaOH)	0,35		
O_2 (в растворе Na_2SO_4)	$-0,82$	от $-0,8$ ниже	5. Пассивное железо в нейтральных и кислых электролитах
O_2 (в растворе H_2SO_4)	$-1,08$		

мя, когда теория защитных пленок, пассивирующую роль которых впервые отметил Фарадей, почти не имела приверженцев. Наибольшее внимание тогда привлекали теории Гитторфа и Леблан.

Первая теория объясняла пассивность переходом металлов в особые инертные модификации, а вторая уменьшением скорости ведущих электродных процессов (теория скорости реакций).

Большая заслуга В. А. Кистяковского, заключается в том, что он сильно укрепил позиции теории защитных пленок,—той теории, которая в настоящее время является общепринятой и несомненно правильно объясняет все обычные случаи пассивности.

В то время как вышла из печати диссертация В. А. Кистяковского, докладчик начал свои исследования по изучению пассивности в неводных и смешанных растворах, раньше совсем не изученных в этом направлении.

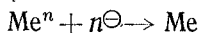
В этой области, совершенно тогда неисследованной, выявился ряд особенностей протекания и внешнего выражения процесса пассивирования. В эту пору ознакомление с работами В. А. Кистяковского сильно помогло докладчику при объяснении ряда непредвиденных явлений стать на точку зрения теории защитных пленок и с последней разъяснить смысл различных результатов эксперимента.

В дальнейшем окончательная победа данной теории была закреплена особенно работами Эванс и его школы, сумевших выделить и хорошо изучить эти, раньше неуловимые непосредственно пленки (films).

О дальнейших более новых достижениях по данной теории будет идти речь в докладе П. Д. Данкова.

Другим важнейшим для теории и практики направлением работ по электрохимии, в которых участвовал В. А. Кистяковский, является электролиз с растворением и выделением металлов и газов.

Как известно, процесс катодного осаждения металлов весьма сложен и только чисто внешне может быть выражен итоговой схемой:



Более глубокое экспериментально-теоретическое изучение электродных процессов, в особенности катодного, показало, что и тот и другой не столь просты, как явление электроразряда и разряда металлических шариков. Особенно много для нашего ознакомления с механизмом электродных процессов дало изучение поляризации и перенапряжения с применением метода построения поляризационных кривых, устанавливающих зависимость между электродными потенциалами при прохождении электролизующего тока и силой, или точнее, плотностью этого тока.

По общему характеру и по уравнениям этих кривых можно судить в простых случаях о природе того фактора, который вызывает поляризацию, а в сложных случаях—о последовательном чередовании этих факторов в ходе электролиза.

Много помогли в деле изучения электродных процессов авторегистрирующие методы—коммутаторный и осциллографический, позволяющие изучить не только поляризацию при прохождении тока, но и течение деполяризации в краткие сроки после его выключения. Первоначальное наиболее вероятное и единственное объяснение поляризации при катодном выделении металла давала теория Ле-Блан и Форстера (1908—1909), согласно которой поляризация вызывается уменьшением концентрации разряжаемых ионов в приэлектродных слоях, что, в свою очередь, объяснялось недостаточной скоростью самопроизвольного образования новых ионов на месте разряженных из некоторых солей, например никеля, кобальта, некоторых цианистых катионов.

При этом разумелось, что быстрое перемешивание электролита гарантирует чрезвычайно быструю диффузию катионов из всей массы ионов в прикатодные слои, в которых катионы уже разрядились.

Однако при дальнейшем изучении электроосаждения металлов², особенно в США, у нас в СССР и в Англии, выяснилось, что явления разряда любого иона, из которых все или сольватированные или комплексные, сопровождаются следующим рядом катодных процессов, суммарная скорость которых дает то, что можно назвать скоростью электродного процесса в целом.

а) Нейтрализация свободного положительного заряда на катионах в целом.

б) Распад разряженного комплекса (например, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n]^{++}$) и выделение атомов металла.

с) Диффузия ионов в приэлектродный слой, адсорбция и ориентация.

д) Перегруппировка в двойном слое в результате освобождения ионов от воды и других комплексов образований или при освобождении ионов от этих последних.

е) Диссоциация сольватированных молекул на сольватированные (гидратированные) ионы. Принимая во внимание большие величины энергии гидратации ионов (например, 525 к. к. для грамм-иона Zn^{++} , они все должны быть сольватированы).

ф) Процессы электрокристаллизации, т. е. формирования кристаллов на катодах из образовавшихся атомов.

² Блюм, Роудон с сотрудниками и др., Н. А. Изгарышев с сотрудниками, П. С. Титов, Н. Т. Кудрявцев, В. И. Лайнер, В. А. Кистяковский с сотрудниками, М. Лошкарёв, О. Есин с сотрудниками и др.

Следует в дополнение отметить, что Глэстон предложил частную теорию поляризации никеля, согласно которой первичным продуктом разряда Ni^{++} являются неустойчивые атомы с электронными уровнями 2, 8, 16, 2, обладающие собственным потенциалом, затем с некоторой конечной скоростью превращающиеся в стабильные атомы с уровнями 2, 8, 17, 1, обладающие другим потенциалом образования.

Из числа перечисленных электродных процессов предметом изучения В. А. Кистяковского служит явление электрокристаллизации и образования текстур.

Первая работа В. А. Кистяковского совместно с Ю. В. Баймаковым и И. В. Кротовым была опубликована в 1930 г. под названием «К вопросу об электрокристаллизации металлов», «Структура электролитических осадков меди»³.

Выполненные эксперименты привели автора к следующим выводам на основе микрофотографического изучения осадков, полученных из растворов с различной концентрацией сульфата меди, серной кислоты и закиси меди.

а) «Кристалл меди в осадке представляет собой как бы две сложенные своими основаниями пирамиды (сильно деформированные). Одна из вершин подобной двойной пирамиды лежит ближе к поверхности взятого катода, а другая ближе к поверхности катодного осадка, соприкасающейся с электролитом так, что большие оси кристаллов перпендикулярны плоскости катода. В одном осадке кристаллы могут быть самых разнообразных относительных размеров». При малых концентрациях сульфата меди образуются грибообразные наросты.

б) «С возрастанием концентрации сульфата меди структура становится заметно мелкокристаллической».

в) С возрастанием концентрации серной кислоты до 2 N размеры отдельных кристаллов становятся больше, а начиная с 2,5 N растворов и выше осадок становится более мелкокристаллическим.

г) На кристаллах меди были обнаружены включения закиси меди, стремящиеся распространиться, главным образом, в плоскостях, параллельных плоскости катода.

Следует также отметить, что термин электрокристаллизация, ныне широко принятый, также принадлежит В. А. Кистяковскому. Продолжение исследований по электрокристаллизации меди изложено в статье В. А. Кистяковского и П. Д. Данкова «К вопросу об электрокристаллизации металлов», «О центрах электрокристаллизации».

Особое внимание в данной работе было уделено влиянию золя закиси на микроструктуру медных осадков, однако заметного влияния этого золя на осадки обнаружено не было. Авторы пришли к заключению «о невозможности возникновения центров электрокристаллизации вне катодной поверхности».

Дальнейшим шагом вперед в деле изучения отдельных процессов электрокристаллизации являются исследования ученицы В. А. Кистяковского — К. М. Горбуновой⁴, выполнившей сравнительное исследование явления в таких различных средах, как расплав азотнокислого серебра и водные растворы хлористого кадмия при комнатной температуре. Несмотря на весьма серьезные различия в условиях электролиза, рассмотренные случаи обладают далеко идущим сходством в том отношении, что для каждого металла осуществлялись такие условия электрокристаллизации, которые в той или иной мере приближали форму образующихся кристаллов к равновесным.

Рассмотрение схем строения электролитических осадков при учете

³ Известия АН СССР, 1929 г. Отделение физико-математических наук, 777.

⁴ Известия АН СССР, сер. хим. 1175 с., 1938 г.

формы кристаллов указывает на наличие зависимости между последней и рядом свойств осадков (блеск, пористость, прочность междукристаллической связи и пр). При этом выявляется, что изменяемость формы ограничения в зависимости от условий электролиза не позволяет установить определенной зависимости свойств осадка от наличия определенной оси текстуры (согласно Глокеру текстура есть такое расположение, при котором у всех кристаллов имеется определенная кристаллографическая ориентация параллельно одному направлению).

Полученный материал позволяет установить зависимость форм кристаллов от изменения условий электролиза.

В случае электрокристаллизации серебра из расплавов переход азотнокислого серебра к хлористому резко изменяет ограничение кристаллов; вместо комбинаций куба (100) с октаэдром (111) возникают кристаллы пластинчатого строения с преимущественным развитием двух октаэдрических граней, например (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), и с крайне ограниченным развитием граней куба, ромбического додекаэдра и др.

Формы ограничения кристаллов для осадков кадмия из растворов его сульфатов и хлоридов также различны. Так, для сульфатов имеет место комбинация базопинакайда (0001), призмы (1010) и пирамиды (1011), в случае хлоридов возникают таблицеобразные кристаллы с преимущественным развитием грани базиса (0001).

Была учтена также роль таких факторов, как температура, концентрация и плотность тока.

При сопоставлении формы и ориентации кристаллитов и свойств осадков обнаружилось, что все осадки, в которых базисные плоскости параллельны плоскости катодов, оказались блестящими. В случае расположения кристаллитов так, что плоскости базиса оказывались перпендикулярными катоду, — осадки матовые, шероховатые. В дальнейшем было установлено, что поляризация выражена различно на разных гранях. Так, при охлаждении цинка на цинке процесс на гранях призмы протекает при меньшей поляризации, чем на грани базиса. Кроме того, работы К. М. Горбуновой обнаружили много других новых деталей при электрокристаллизации.

Следует отметить, что явления электрокристаллизации изучались в последнее время также рядом других авторов за границей, например: Блум, Раудном и др. в США, Странским, Фольмером и Эрлей-Груцем в Германии. Так, Эрлей-Груц предполагает, что на монокристалле серебра из растворов $\text{AgCl} + \text{NH}_3$ кристаллы образуют площади (111), (100) и (110) и связь между поляризацией η и силой тока I выражается уравнением (приближенным равенством) $I \sim \eta$; для водно-аммиачных растворов иодистого серебра и окиси серебра $I \sim \frac{1}{\eta}$.

Поэтому в первом случае скорость катодного процесса контролируется скоростью разряда катиона, а во втором случае скоростью образования двухмерных зародышей, предшествующего возникновению кристаллитов серебра. У нас в Союзе следует отметить также работы непосредственно по электрокристаллизации Самарцева и Евстропева, А. Т. Ваграмяна, Э. С. Саркисова и С. П. Макаревой.

В последнее время К. М. Горбунова и П. Д. Данков выполнили ряд новых экспериментов по электрокристаллизации, сосредоточив все внимание на отдельных элементарных процессах, протекающих на различных элементах поверхности монокристаллов (ДАН, 1945 г.), в результате которых они, между прочим, пришли к выводу следующего взаимоотношения величин при образовании двухмерных зародышей, предшествующих конечному процессу роста кристаллов:

$$I = k'_1 e^{-k'_2(\eta - \psi)} + k'_1, \quad e^{k'_2(\eta - \psi)}$$

где I — сила тока разряда, η — перенапряжение, ψ — концентрационная

поляризация, k'_2 , k'_1 , k''_2 , k'_2 —константы, а l —основание натуральных логарифмов.

В заключение следует отметить, что В. А. Кистяковский внес большой вклад в ряд важнейших разделов электрохимии классической и современной. Таким образом, заслуги его перед электрохимией теоретической и прикладной и перед химией в целом являются весьма большими.

Данный доклад имел в виду освещение главным образом тех направлений, в которых непосредственно проявлялась творческая работа В. А. Кистяковского. Однако она могла иметь косвенное значение и для других современных разделов электрохимии. К ним относится обширная область электросинтеза и выполнявшиеся, особенно у нас в СССР, исследования электрокапиллярных явлений (А. Н. Фрумкин и его сотрудники), работы по гидратной теории гальванических элементов (Н. А. Изгарышев), по перенапряжению водорода (А. Н. Фрумкин и Н. И. Кобозев) и по многоэлектродным потенциалам (Г. В. Акимов).