

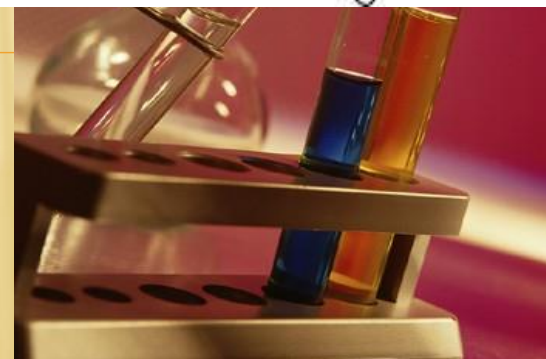
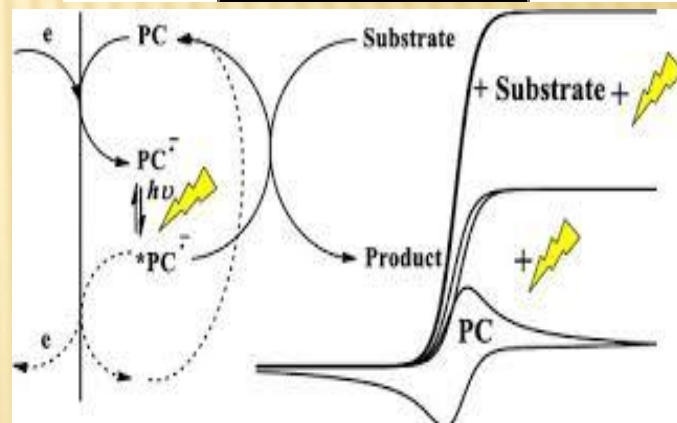
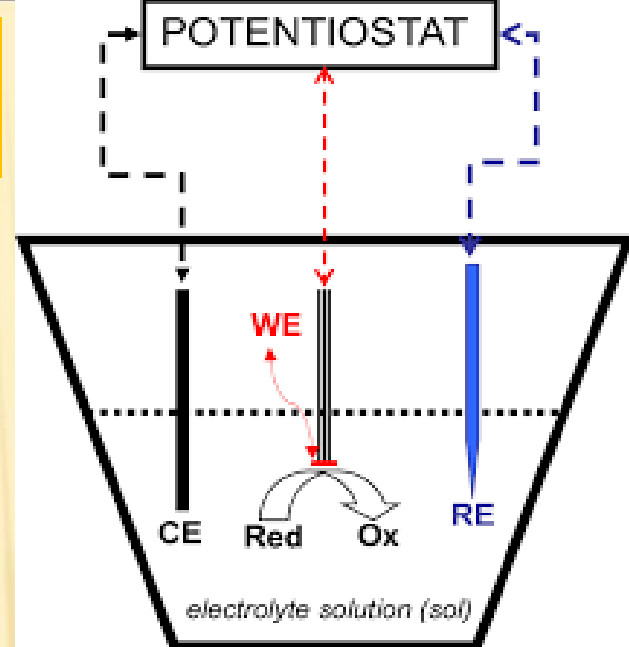
Chemical Reactions in Voltammetry

Rubin Gulaboski

Хемиските реакции се процеси во кои настануваат хемиски промени на елементите или соединенијата што се учесници во тој процес.

-Дека во еден систем се одвива хемиска реакција најлесно ќе препознаеме ако во текот на процесот се издвојува гас, се променува бојата на растворот или се добива цврст талог-тоа се визуелни хемиски промени

-Во хемиските реакции имаме супстанции што се присутни на почетокот на хемиската реакција и тие се нарекуваат РЕАКТАНТИ, и супстанции што се добиваат на крајот од хемиската реакција, тие се нарекуваат ПРОДУКТИ



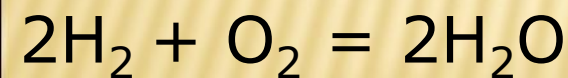
Да запомниме: Хемиските реакции се опишуваат преку хемиски равенки. Од левата страна на хемиската равенка се пишуваат хемиските формули или симболи за реактантите, а од десната страна се пишуваат хемиските формули за продуктите.

-Кај хемиските равенки, бројот на соодветните атоми од левата и десната страна на равенката мора да биде идентичен.

-Математички кажуваме дека хемиските равенки мора да бидат изедначени. За таа цел, пред хемиските формули и симболи на реактантите и продуктите се ставаат соодветни стехиометриски коефициенти.

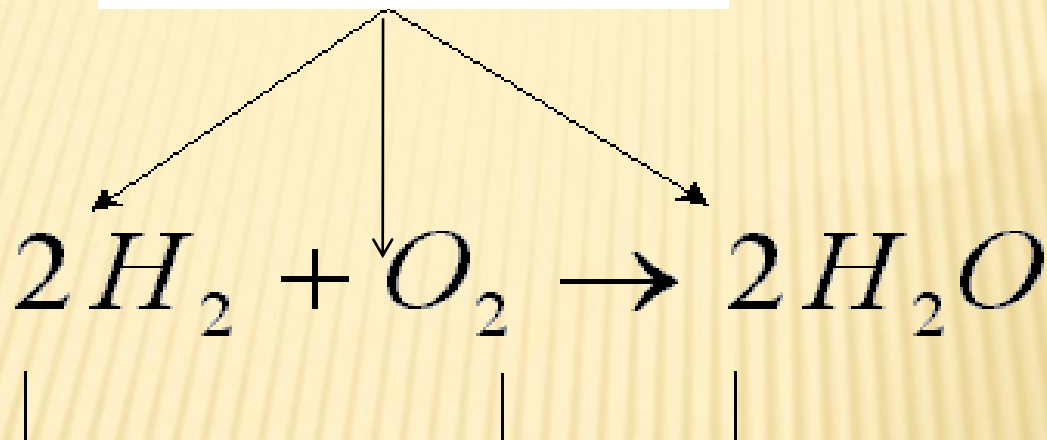
-Стехиометриските коефициенти ни кажуваат колку молекули од дадената супстанца учествуваат во хемиската реакција.

Пример: реакција на добивање на вода од водород и кислород.



Хемиската равенка (изедначена) ни кажува дека во оваа реакција 2 мола водород реагираат со 1 мол кислород и притоа се добиваат 2 мола на вода.

Стехиометриски коэффициенти



реактанти

продукти

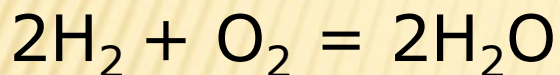
Типови на хемиски реакции

- Реакции на комбинирање или синтеза
- Реакции на разградување
- Реакции со преципитација (формирање талог) (тоа се реакции на истиснување)
- Реакции на неутрализација киселини бази
- Реакции на формирање на комплексни соединенија
- Оксидо-редукциски реакции

Реакции на синтеза

-формирање на ново соединение од поедноставни соединенија или елементи

Пример:



Chemical Equations are simple.



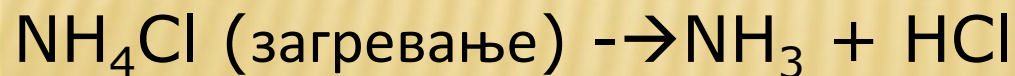
Реакции на

разградување(декомпозиција)-

разградување на едно сложено соединение на составните

компоненти од кои тоа соединение е изградено

Пример:



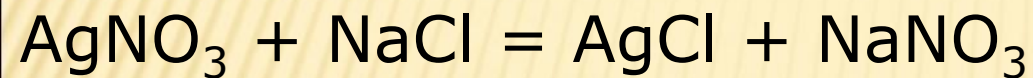
Decomposition



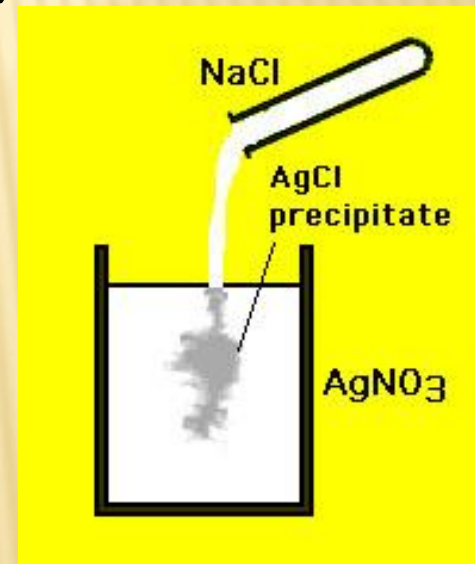
1. Реакции на преципитација (или реакции на јонска измена)

-најчесто се проследени со формирање на талог
-се реакции кога од две соединенија (најчесто од јонски тип) што се во раствор се добива ново соединение кое што е во вид на тешко растворлив талог (преципитација), или нов тип на јонско соединение (јонска измена)

1. Пример за реакција на преципитација:



Бел талог



2. Пример за реакција на јонска измена



Реакции на неутрализација-

Се реакции помеѓу киселини и бази

при што како продукти се добиваат Соли и вода

Acid

Base

Water

Salt



- Да не заборавиме дека

Киселини се

– Супстанци што даваат

H^+ јони кога се растворени во вода

Бази-се

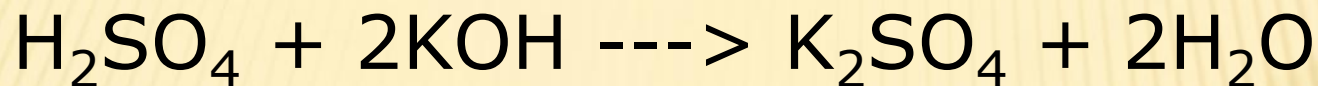
супстанци што даваат OH^- јони

кога се растворени во вода



©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

kiselina + baza ---> "sol" + voda



Забелешка: Кога се наоѓаат растворени во вода, најголем дел од киселините базите и солите не опстојуваат како молекули, туку тие се дисоцирани на јони. Оние киселини бази и соли што во воден ратсвор се потполно дисоцирани на јони се наречени ЈАКИ киселини и јаки бази.



процесот на разложување на едно соединение на јони во присуство на вода се вика **дисоцијација**

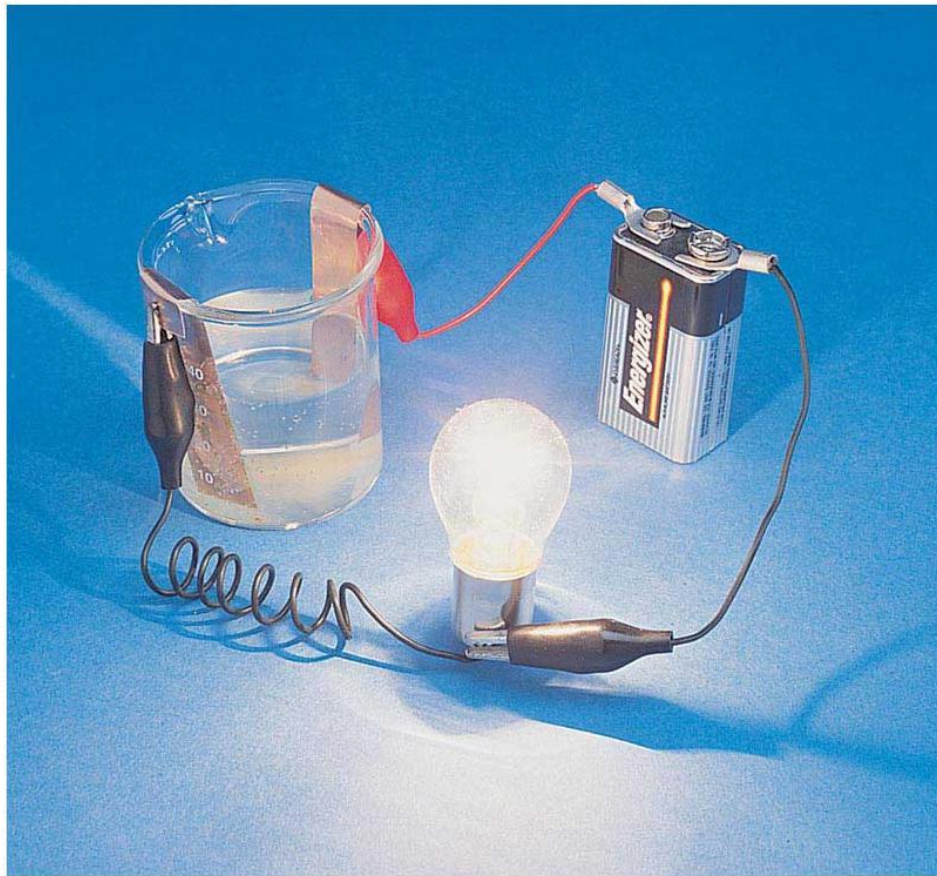
НАЈГОЛЕМ ДЕЛ ОД КИСЕЛИНИТЕ, БАЗИТЕ И СОЛИТЕ СЕ ЕЛЕКТРОЛИТИ, А ТОА ЗНАЧИ

- ✘ Нивните водени раствори спроведуваат електрична енергија поради присуството на јони
- ✘ **Јак електролит-целосно јонизирани во вода се**
 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , KOH
- ✘ **..јаки електролити се и СИТЕ СОЛИ ШТО СЕ РАСТВОРЛИВИ ВО ВОДА**
- ✘ **Слаб електролит -делумно јонизиран во**
растворите- H_2S , HCN , H_3BO_3 , CH_3COOH , NH_4OH
- ✘ **НЕ-електролити** -нејонски раствори, постојат како растворени молекули во вода, пример
Алкохоли во вода, гликоза, скоро сите шеќери...

ЕЛЕКТРИЧНА СПОВОДЛИВОСТ НА ЧИСТА ВОДА, ВОДАТА Е МНОООООГУ СЛАБ ЕЛЕКТРОЛИТ

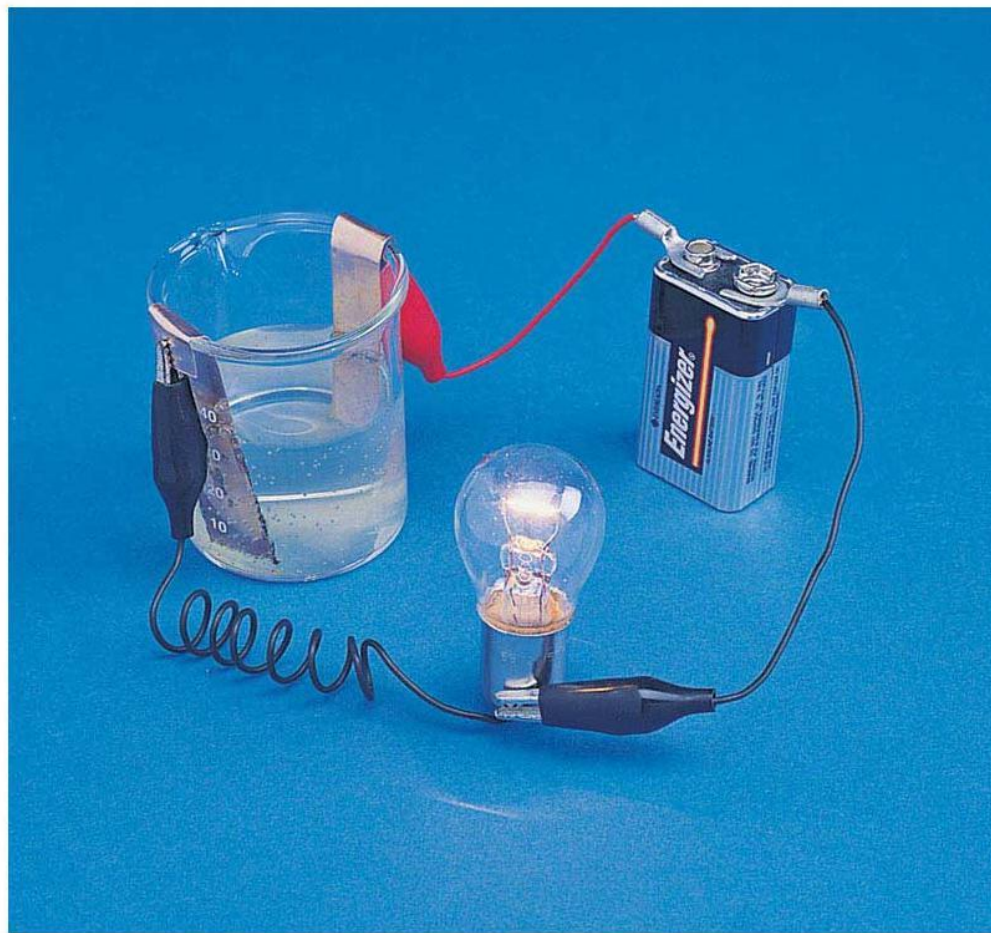


ЈАК ЕЛЕКТРОЛИТ- H_2SO_4



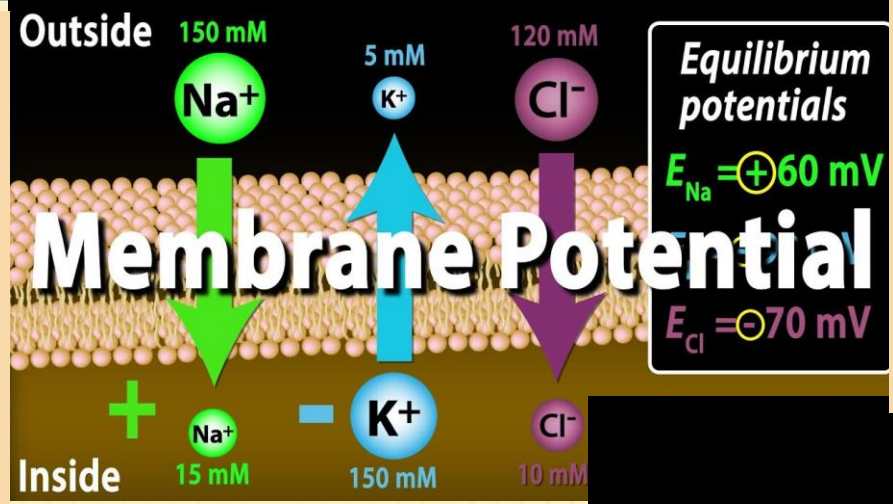
©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

СЛАБ ЕЛЕКТРОЛИТ-ОЦЕТНА КИСЕЛИНА

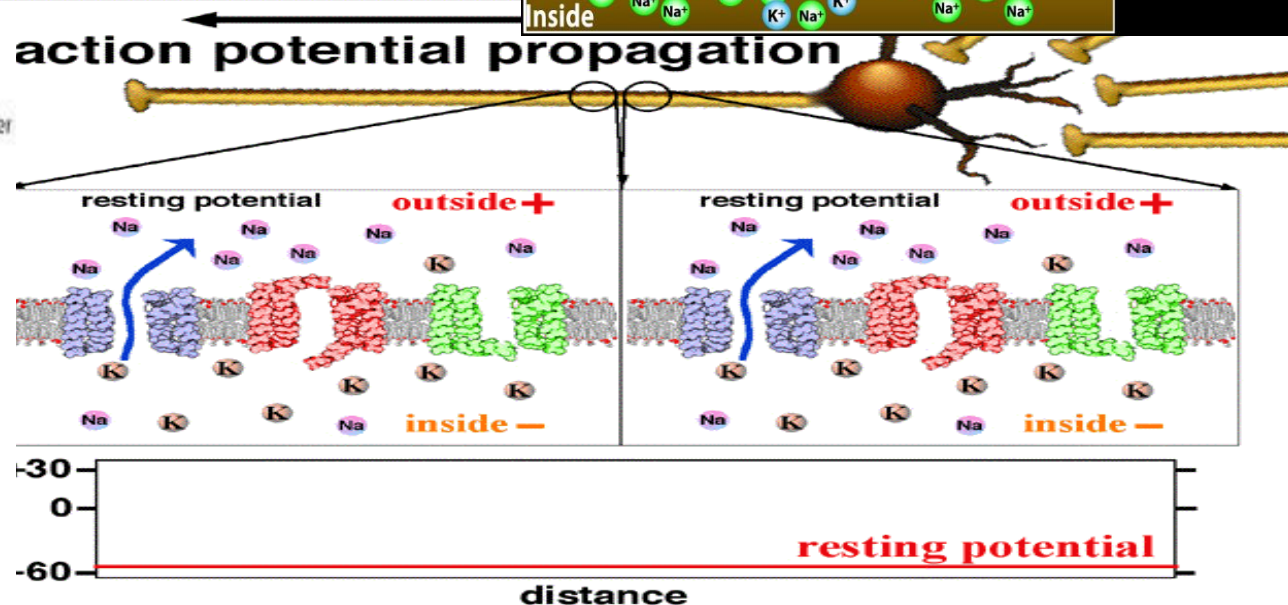
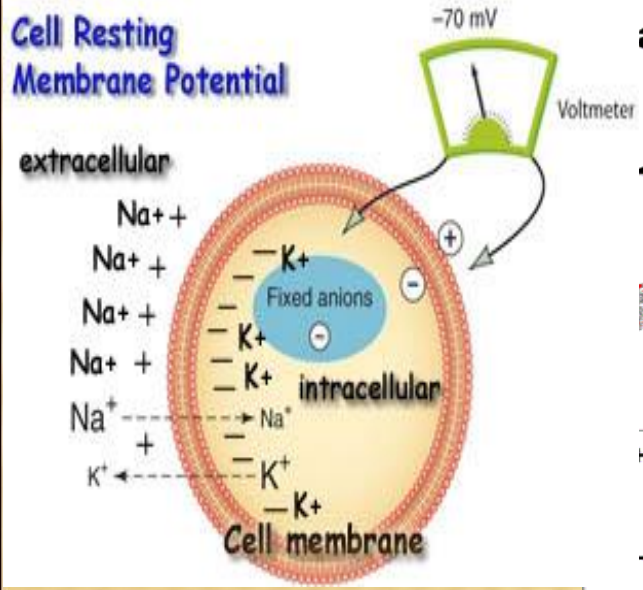
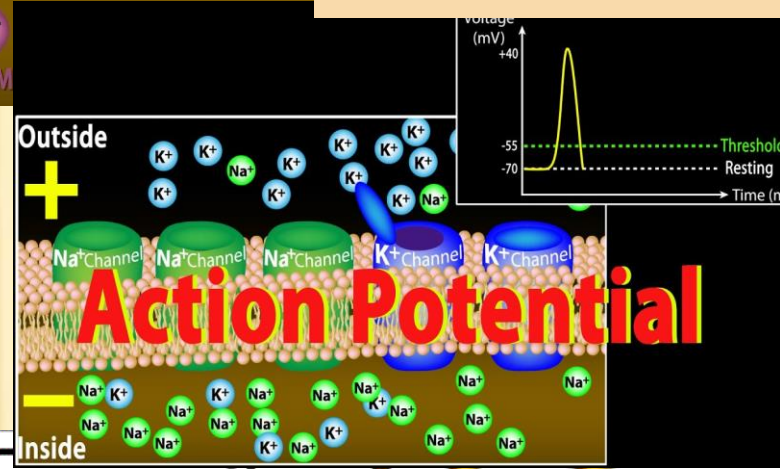


Јоните на Na^+ и K^+ во раствори на Физиолошки течности Се одговорни За т..н.

МЕМБРАНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ ---а тоа е движечка Сила за трансфер На ЈОНСКИ СУПСТАНЦИ Преку мембраните на клетките

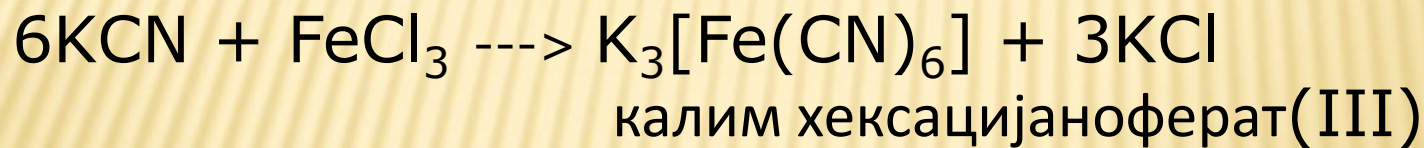


Да се потсетиме дека Јоните влијаат Врз процесите на ОСМОЗА и на МЕМБРАНСКИОТ ПОТЕНЦИЈАЛ во КЛЕТКИТЕ



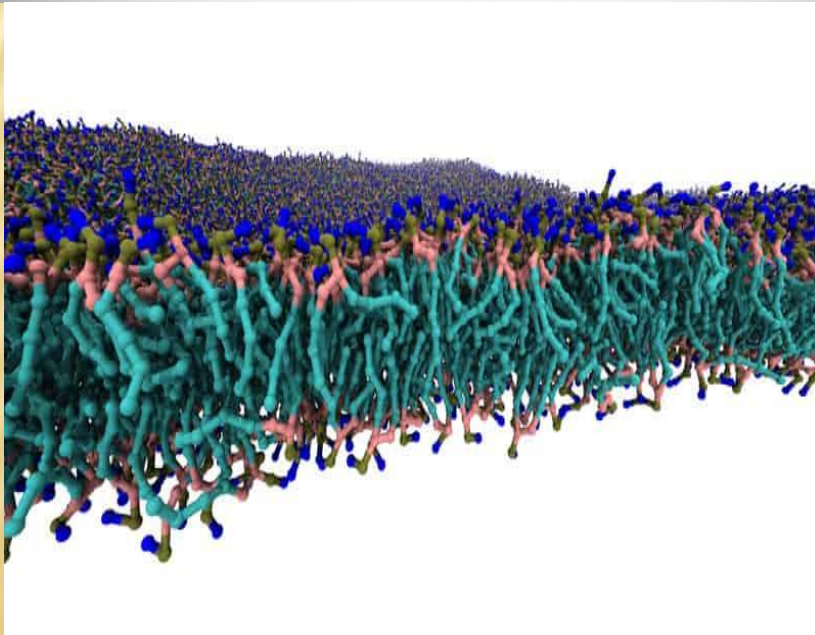
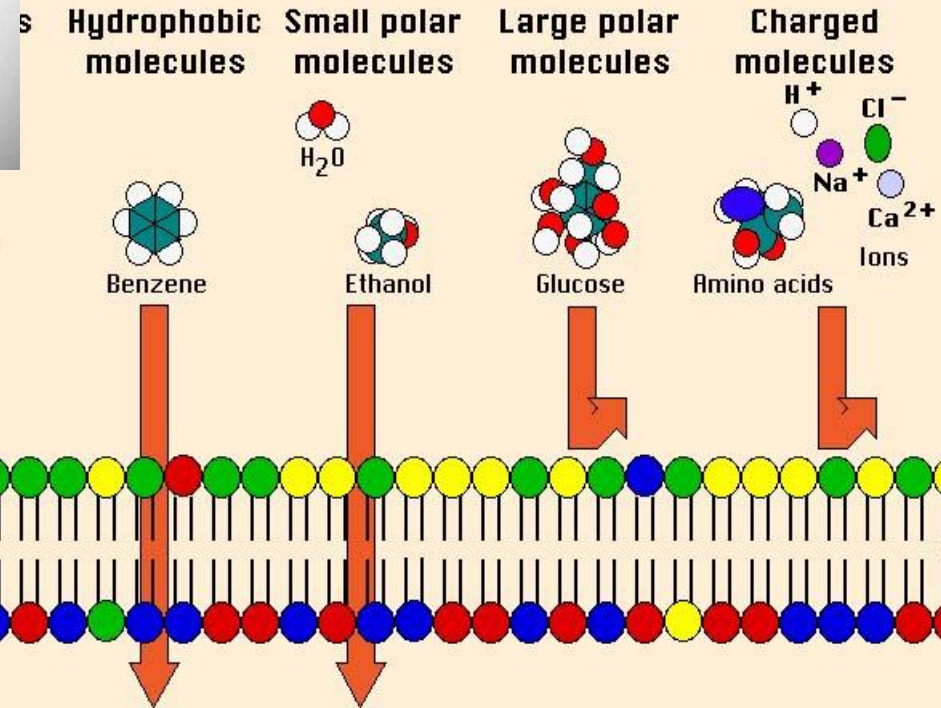
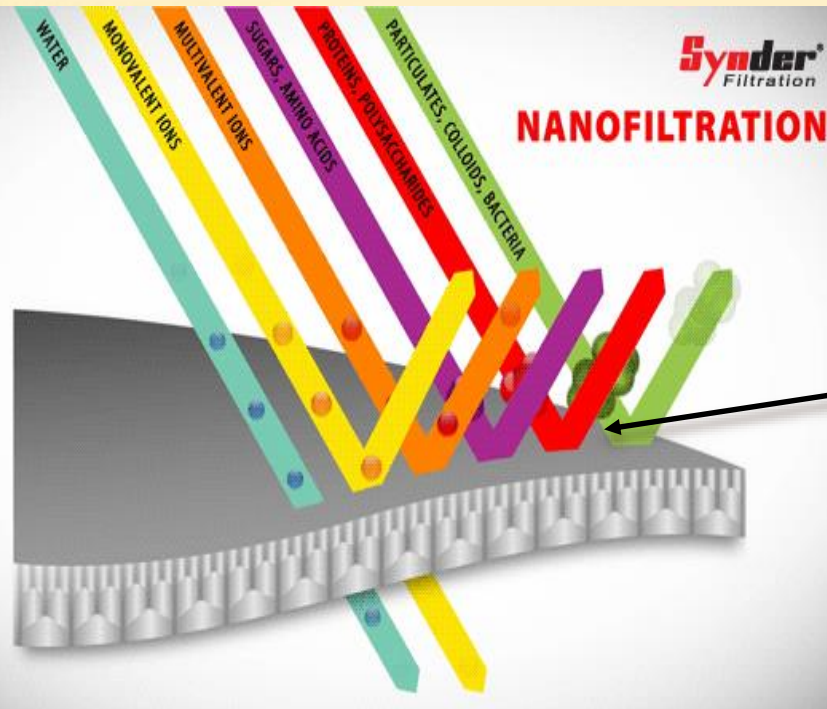
Реакции на формирање на комплексни соединенија
Комплексните соединенија (најчесто се обоени)
се посебен тип на хемиски супстанции кои покажуваат
исклучително голема стабилност и
тешко дисоцираат во водени раствори-важни во
Транспортот на материјали, во неутрализација на
Токсични метали и во дејство на лекови

Пример:



За ТРАНСПОРТОТ НА
ГОЛЕМ број ХИДРОФИЛНИ МАТЕРИИ
Помеѓу клетките и околината
Т.н. КОМПЛЕКСАТОРИ или
„ОЛЕСНУВАЧИ НА ТРАНСПОРТ НА
СУПСТАНЦИ,, се неопходни за да
Силно водо-растворливите супстанции

Се трансферираат преку мембраните



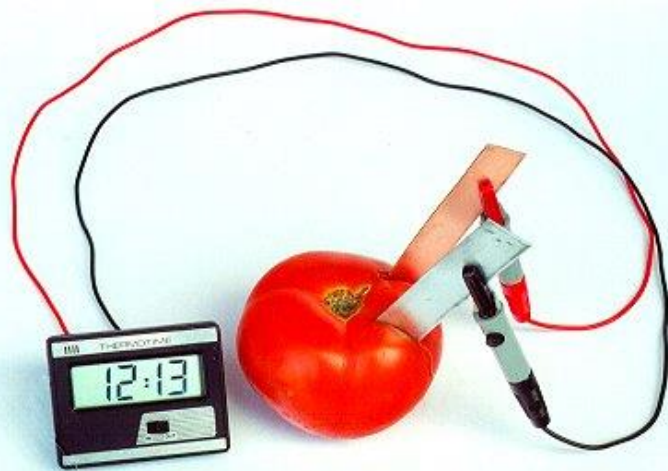
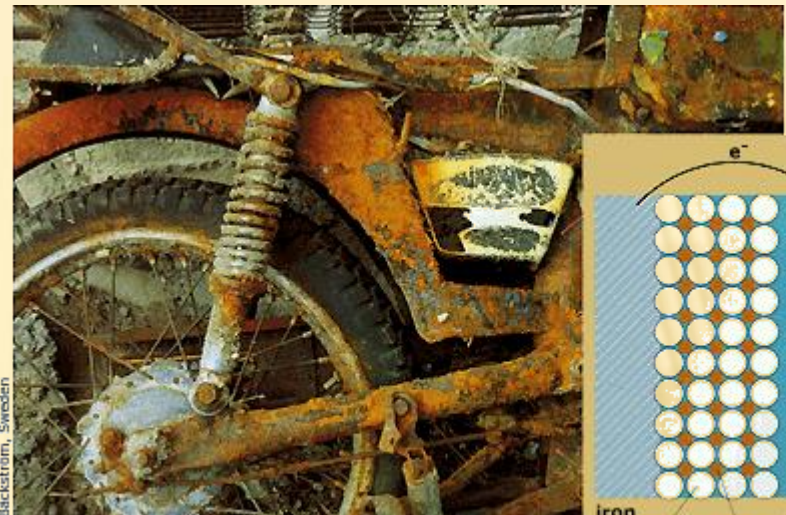
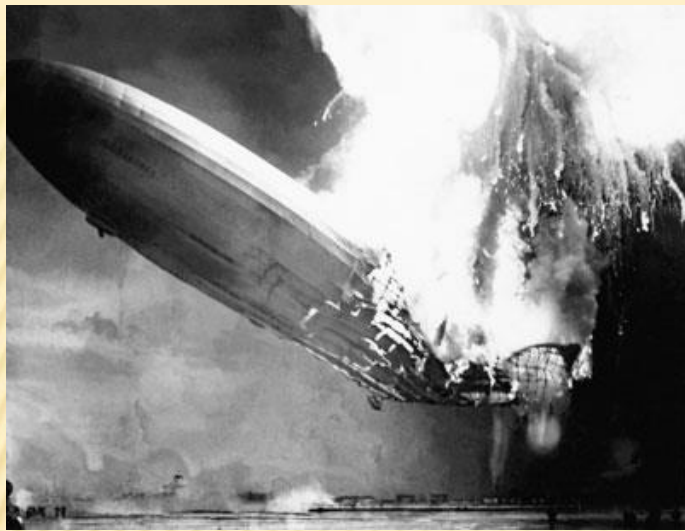
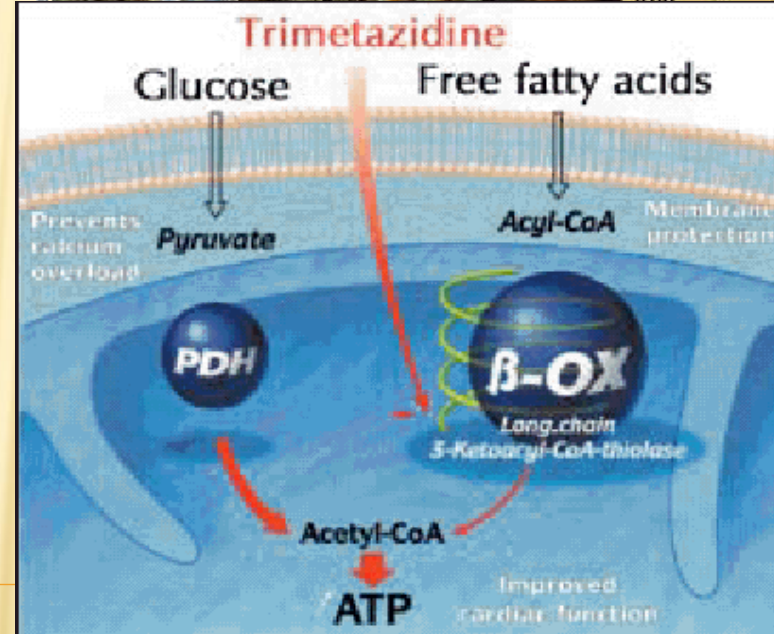


Figure 15 - LCD-Clock powered by a tomato battery.



**ОКСИДО РЕДУКЦИСКИ РЕКЦИИ=мноогу
важни ВО медицина**

ЗОШТО СЕ БИТНИ ОКСИДО РЕДУКЦИСКИТЕ РЕАКЦИИ? ЕВЕ САМО НЕКОИ ОД ПОЗНАЧАЈНИТЕ РЕДОКС ПРОЦЕСИ ЗА ДА ИМАМЕ ПОДОБРА ПРЕТСТАВА

-Дишењето

-Процесите на корозија

-Горењето на горивата

-Реакциите во живите организми при
синтезата на АТФ и синтезата на кислород
во растенијата

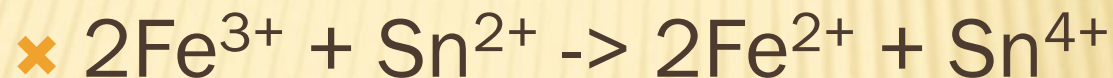
-Дејството на лековите врз разните
микроорганизми при разните болести

-Дејството на пестицидите врз
штетниците-...

ШТО СЕ ТОА ОКСИДО-РЕДУКЦИСКИ РЕАКЦИИ?

За разлика од јонските реакции, или реакциите на неутрализација, кај кои не доаѓа до промена на валентноста на учесниците во хемиските реакции, *кај оксидо-редукциските реакции доаѓа до промена на валентноста на најмалку два атоми од учесниците во хемиската реакција.*

ПРИМЕР



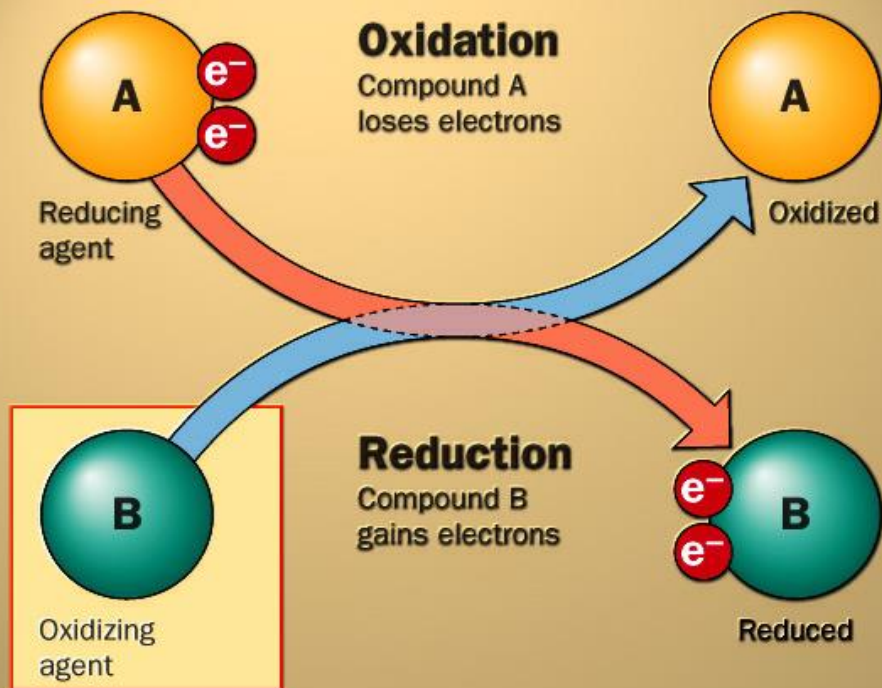
-Во оваа реакција железо (III) + калај (II) реагираат разменуваат електрони притоа се добиваат како продукти железо (II) + калај (IV) Вкупниот полнеж од левата и десната страна мора да биде еднаков (во случајов тој е 8+).

-Значи кај **оксидо-редукциските реакции доаѓа до РАЗМЕНА (примање и оддавање) на електрони помеѓу реактантите во таа хемиска реакција**

ЗАПАМТИ ВАЖНО! БРОЈОТ НА ОДДАДЕНИ (ИСПУШТЕНИ) ЕЛЕКТРОНИ ВО ЕДНА ОКСИДО-РЕДУКЦИСКА РЕАКЦИЈА МОРА ДА БИДЕ ЕДНАКОВ СО БРОЈОТ НА ПРИМЕНИ ЕЛЕКТРОНИ!

ТОА Е ТАКА ЗАТОА ШТО НЕ МОЖЕ ЕЛЕКТРОНИТЕ СЛОБОДНО ДА ОПСТОЈУВААТ ВО ПРОСТОРОТ КАКО НЕЗАВИСНИ ЧЕСТИЧКИ.

ПРОЦЕСОТ НА ОДДАВАЊЕ НА ЕЛЕКТРОНИ СЕ ВИКА ОКСИДАЦИЈА, ДОДЕКА ПРОЦЕСОТ НА ПРИМАЊЕ НА ЕЛЕКТРОНИ СЕ НАРЕКУВА РЕДУКЦИЈА

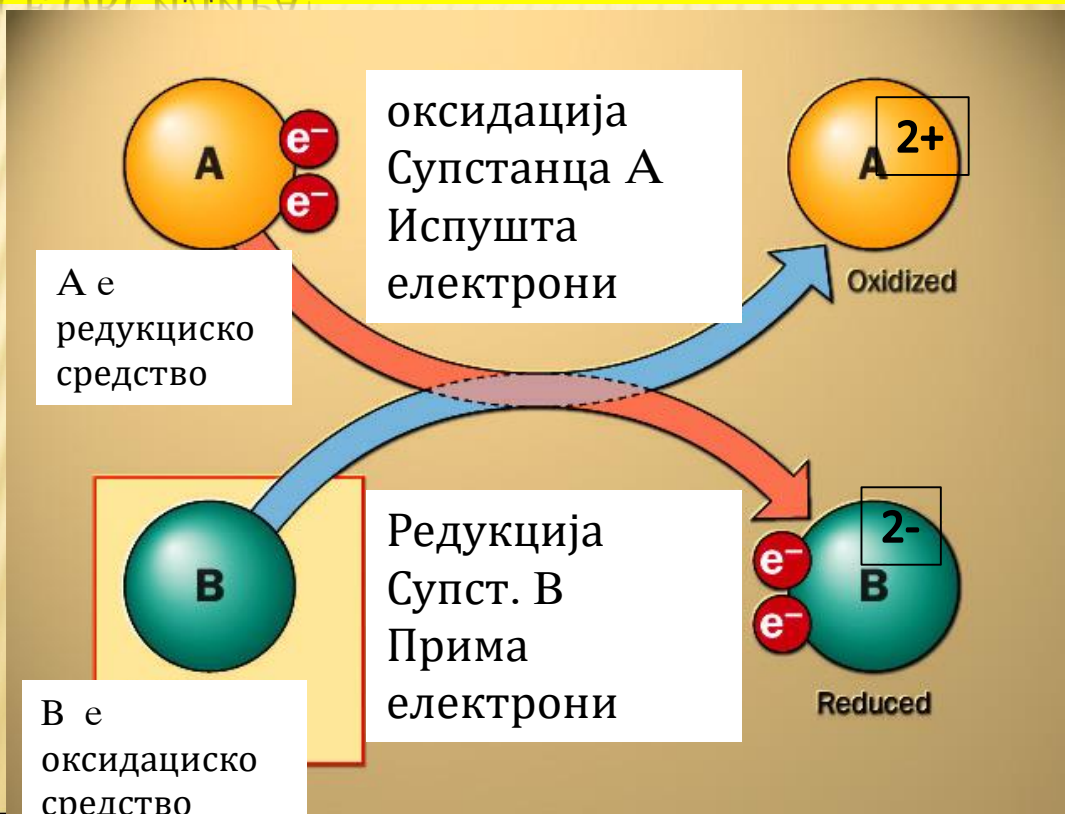


Таму каде што има оксидација, мора да има и редукција! Со други зборови, Ако имаме една супстанца што ќе испушти електрони, МОРА да има и друга супстанца што ќе ги прии тие електрони! Едно без друго не оди.

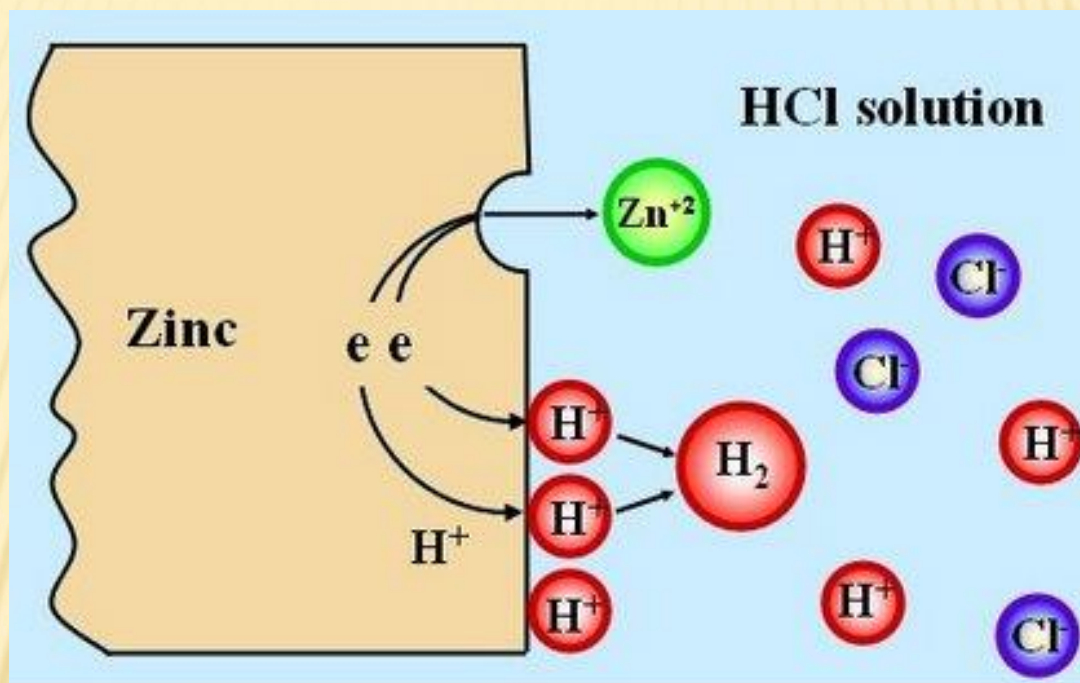
ЗА СУПСТАНЦАТА ШТО ИСПУШТИЛА ЕЛЕКТРОНИ ВЕЛИМЕ ДЕКА СЕ ОКСИДИРАЛА, ДОДЕКА ЗА СУПСТАНЦАТА ШТО ПРИМИЛА ЕЛЕКТРОНИ ВЕЛИМЕ ДЕКА СЕ РЕДУЦИРАЛА.

МЕЃУТОА, СУПСТАНЦАТА ШТО СЕ ОКСИДИРАЛА (ТАА ШТО ОДДАЛА ЕЛЕКТРОНИ) ПРЕТСТАВУВА РЕДУКЦИСКО СРЕДСТВО! ТОА Е ТАКА ЗАТОА ШТО ЕЛЕКТРОНИТЕ ШТО ТАА СУПСТАНЦА ГИ ИСПУШТИЛА, ГО РЕДУЦИРАЛЕ ДРУГИОТ РЕАКТАНТ (СУПСТАНЦА) ВО РЕАКЦИЈАТА!

ПО АНАЛОГИЈА, СУПСТАНЦАТА ШТО СЕ РЕДУЦИРАЛА (ТАА ШТО ПРИМИЛА ЕЛЕКТРОНИ) Е ОСКИДАЦИСКО СРЕДСТВО, ЗАТОА ШТО ПРИМАЈЌИ ЕЛЕКТРОНИ, ТАА СУПСТАНЦА ОВОЗМОЖИЛА ДРУГИОТ ПАРТНЕР ВО ОКСИДО-РЕДУКЦИСКАТА РЕАКЦИЈА ДА СЕ ОКСИДИРА!



ПРИМЕР ЗА ОКСИДО-РЕДУКЦИСКА РЕАКЦИЈА РАСТВОРАЊЕ НА МЕТАЛЕН ЦИНК ВО HCl

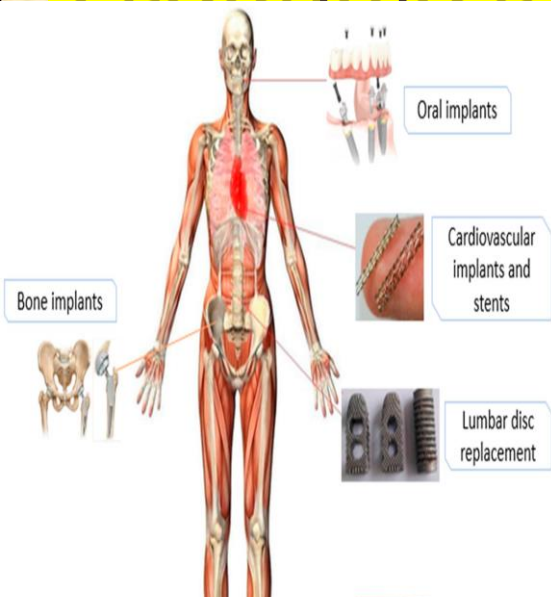


Zn^0 се оксидирал Zn^{2+} (испуштил 2 електрони)

H^+ се редуцирал до H_2 (примил 2 електрони)

(хлорот не ја променил својата валентност, и пред и после останал со валентност -1. Тој ниту се оксидирал ниту се редуцирал)

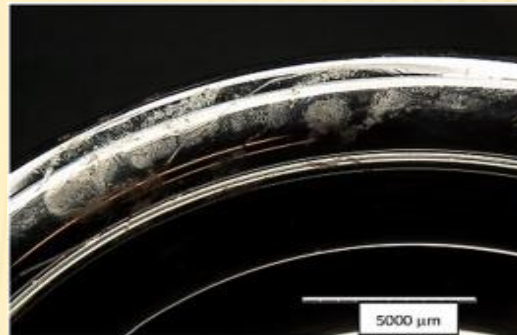
ДРУГ ПРИМЕР ЗА ОКСИДО-РЕДУКЦИСКА РЕАКЦИЈА Е КОРОЗИЈА НА БИО-ИМПЛАНТИ



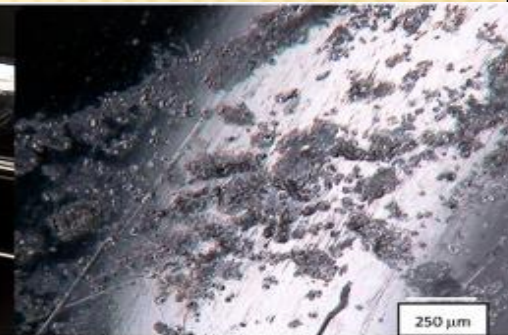
Stainless steel - nonimplantable medical equipment and devices, dental and orthopaedics implants, catheters (good corrosion resistance, low price, biocompatibility, chemical stability, intoxicity)

Titanium and its alloys - dental and orthopaedics implants (good corrosion resistance, absence of tissue toxicity and allergic reactions, good strength, low elastic modulus)

Cobalt-Chrome - dental and orthopaedics implants (high wear-resistance and biocompatibility, release of metal particles and ions (Co and Cr), causing implant loosening,



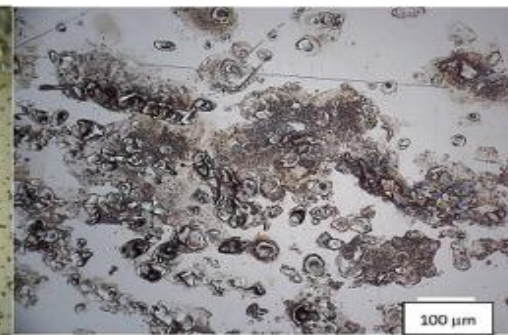
A



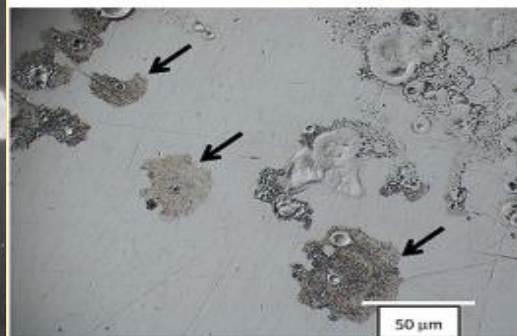
B



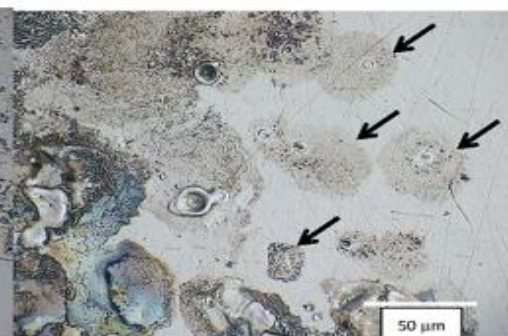
C



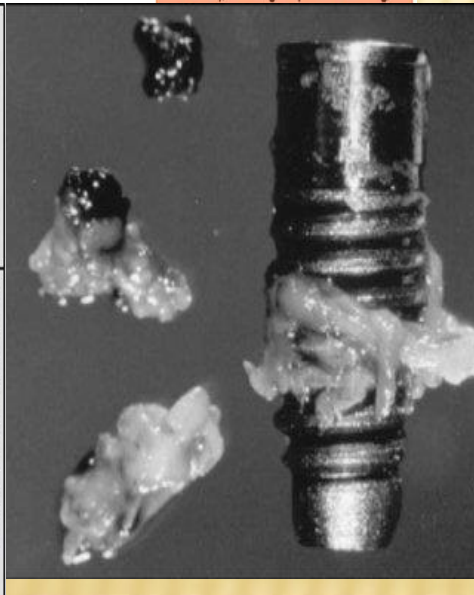
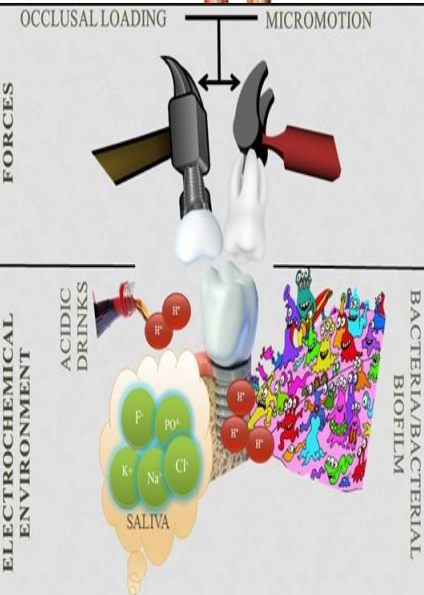
D



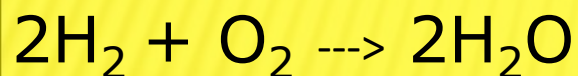
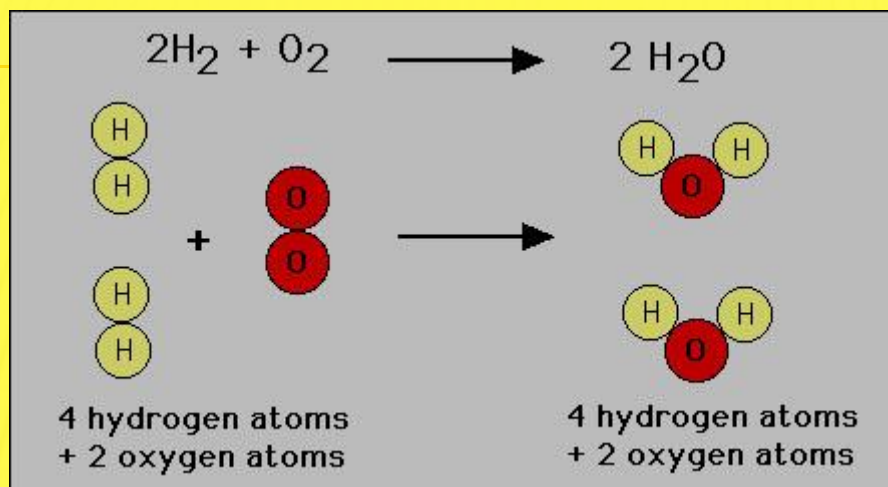
E



F



Оксидо-редукциска реакција е и Формирање на вода од H_2 и O_2



Во горната оксидо редукциска реакција имаме две ПОЛУРЕАКЦИИ



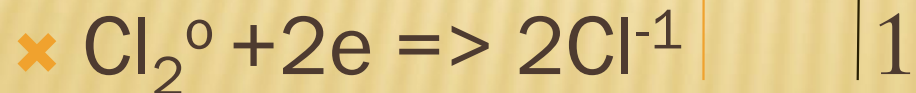
ИЗРАМНУВАЊЕ НА ОКСИДО-РЕДУКЦИСКИТЕ РАВЕНКИ

-ПРАВИЛА-

1. Валентноста на секој елемент во слободна (атомарна) состојба е НУЛА.
2. Кога е во соединенија, кислородот има (најчесто) валентност -2.
3. Кога е сврзан во соединенија, водорот има (најчесто) валентност 1+
4. Халогените елементи кога се сврзани имаат валентност од -1;
5. Кога се сврзани алкалните метали (Na, K, Cs), имаат валентност +1, а земноалкалните (Mg, Ca, Sr) +2
6. При израмнување на оксидо-редукциските равенки, најпрво ги пишуваме валентните броеви на сите реактанти и продукти, и потоа гледаме кои реактантите си ги промениле своите валентности. Потоа правиме едноставна математичка операција со цел да видиме колкав е бројот на испуштени и примени електрони. Тоа ќе не доведе до ситуација како полесно математички да ја израмниме равенката.

ПРИМЕР ЗА ИЗРАМНУВАЊЕ НА ОКСИДО РЕДУКЦИСКИ РЕАКЦИИ

- Редокс реакција од наједноставен вид- реагирање на метален натриум со гасовит хлор, оксидо-редукциско израмнување



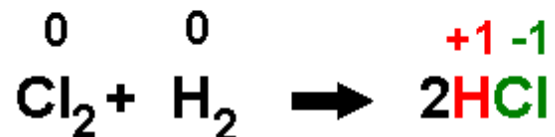
Најмал заеднички содржател
За 2 и за 1 е... 2

ПРИМЕРИ ЗА ОСКИДО РЕДУКЦИСКИ РЕАКЦИИ

- ✗ $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- ✗ $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$
- ✗ $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

ПРИМЕРИ ЗА ОКСИДО РЕДУКЦИСКИ РЕАКЦИИ

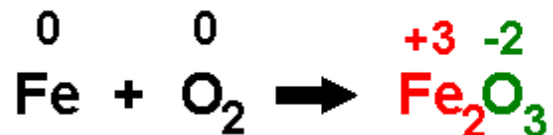
Chlorine Gas and Hydrogen Gas
form Hydrochloric Acid



Ethane burns in Oxygen gas to give
Carbon Dioxide and Water

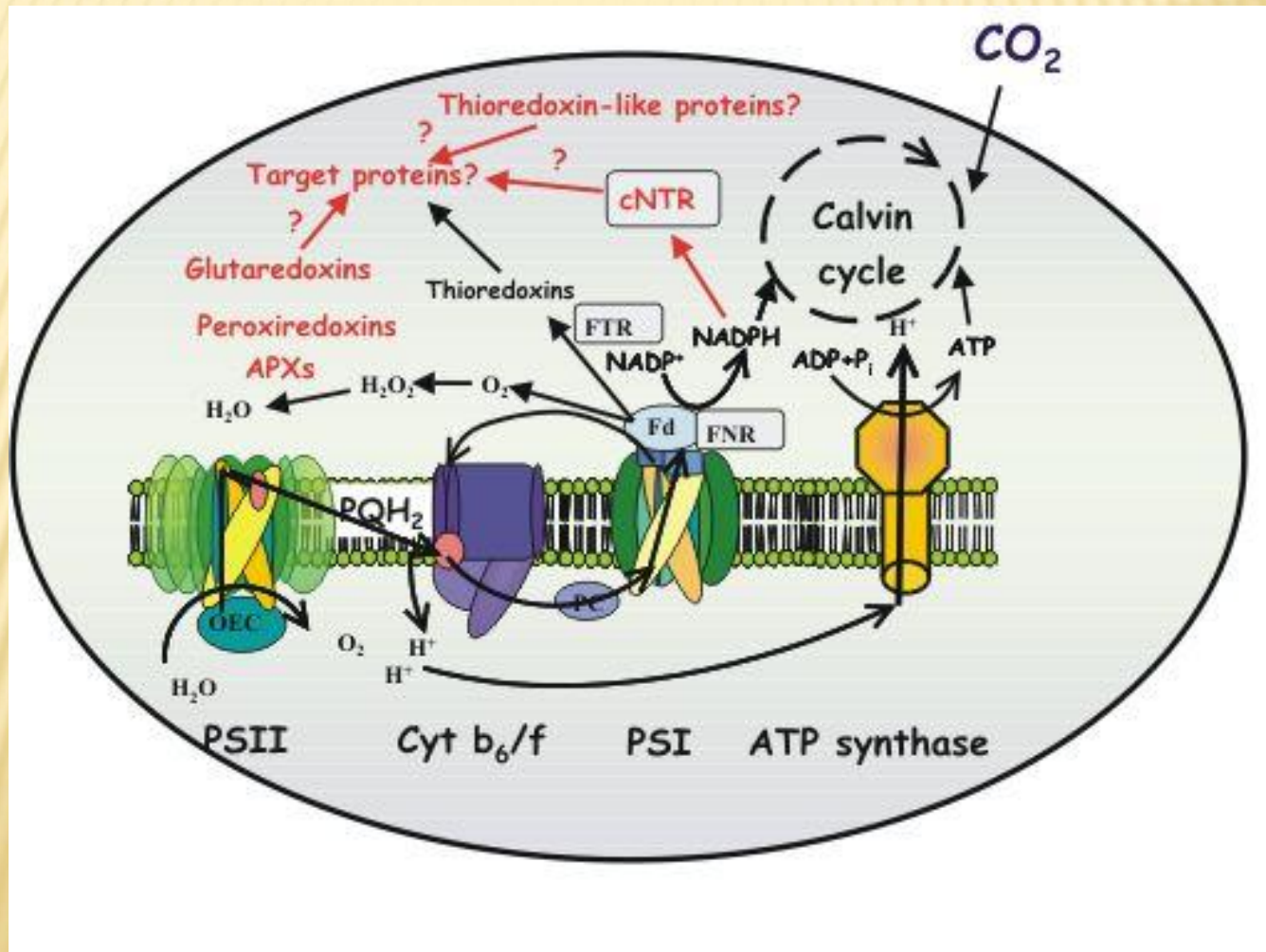


Iron metal reacts with oxygen to form
ferrous oxide, also called rust.

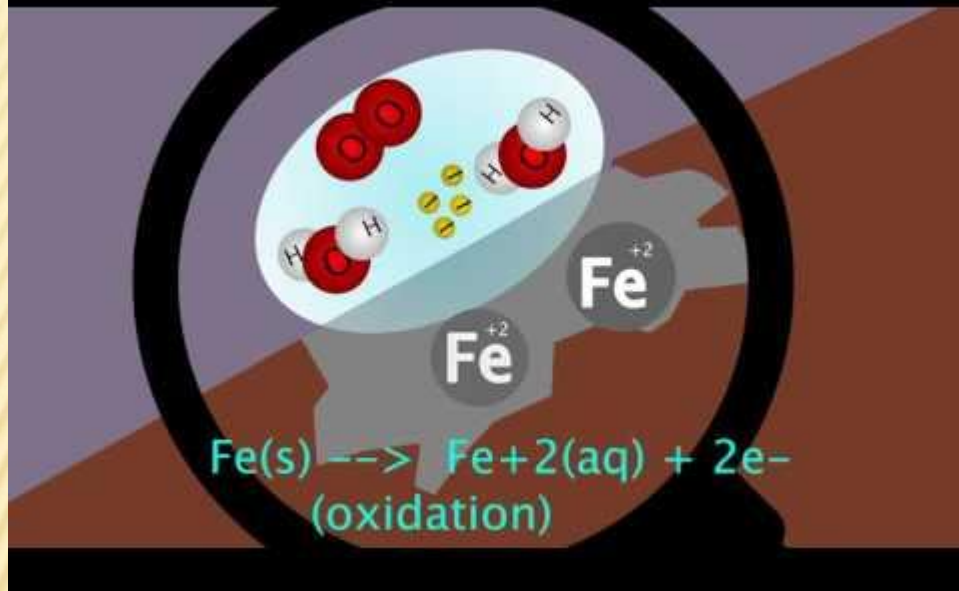


ЗОШТО СЕ БИТНИ ОКСИДАЦИСКО-РЕДУКЦИСКИТЕ РЕАКЦИИ?

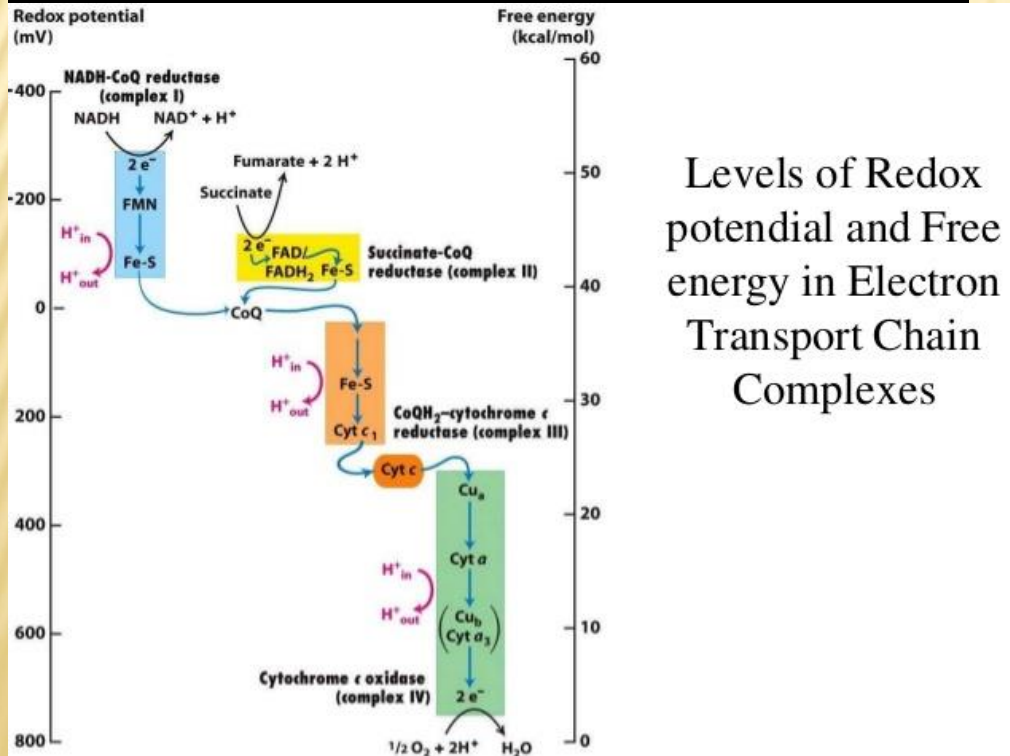
ЦЕЛИОТ ЖИВОТ И НА РАСТЕНИЈАТА И КАЈ ЖИВИТЕ ОРГАНИЗМИ Е ПОВРЗАН НЕИЗБЕЖНО СО ОДВИВАЊЕ НА РЕДОКС РЕАКЦИ, БЕЗ НИВ НЕМА ЖИВОТ!



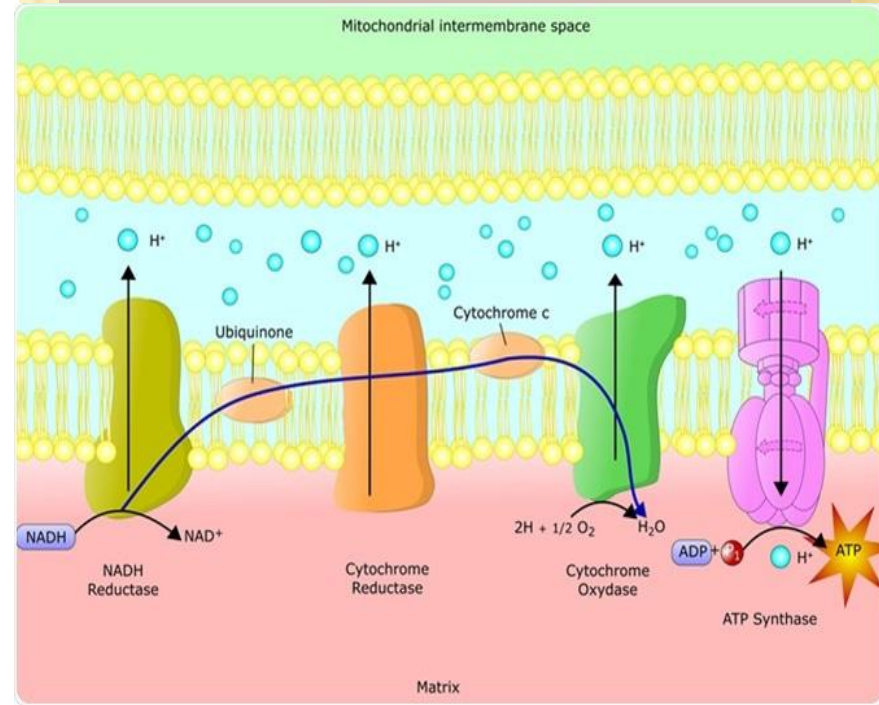
Корозија на биоматеријали Импланти, протези....што се Користат во медицина

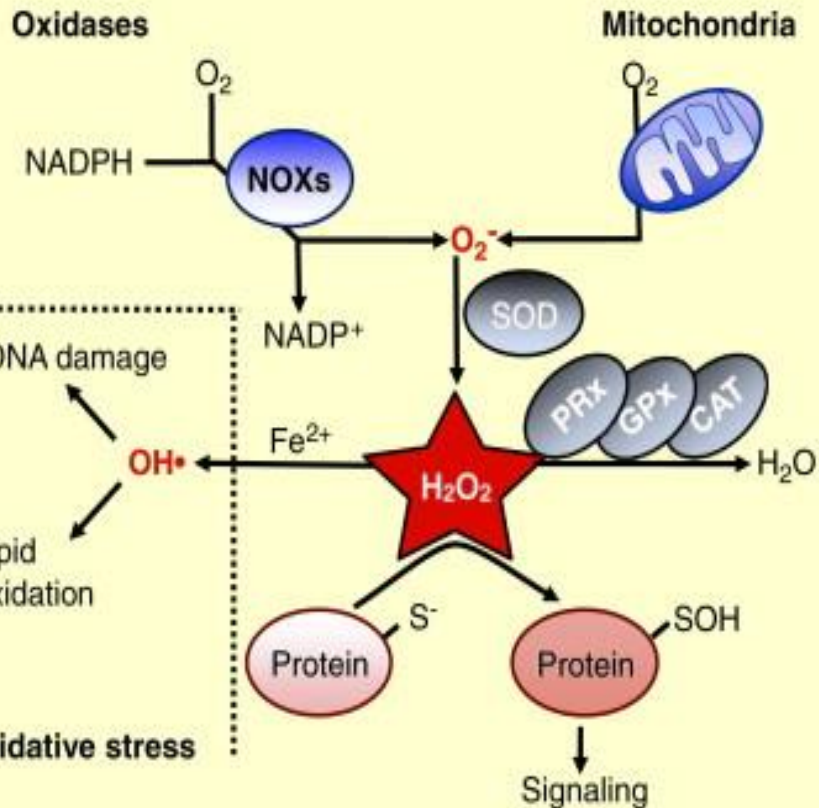


Размена на електрони помеѓу
Ензимски и неензимски
Супстанции во процесите
На оксидативна фосфорилација
во митохондријалните мембрани

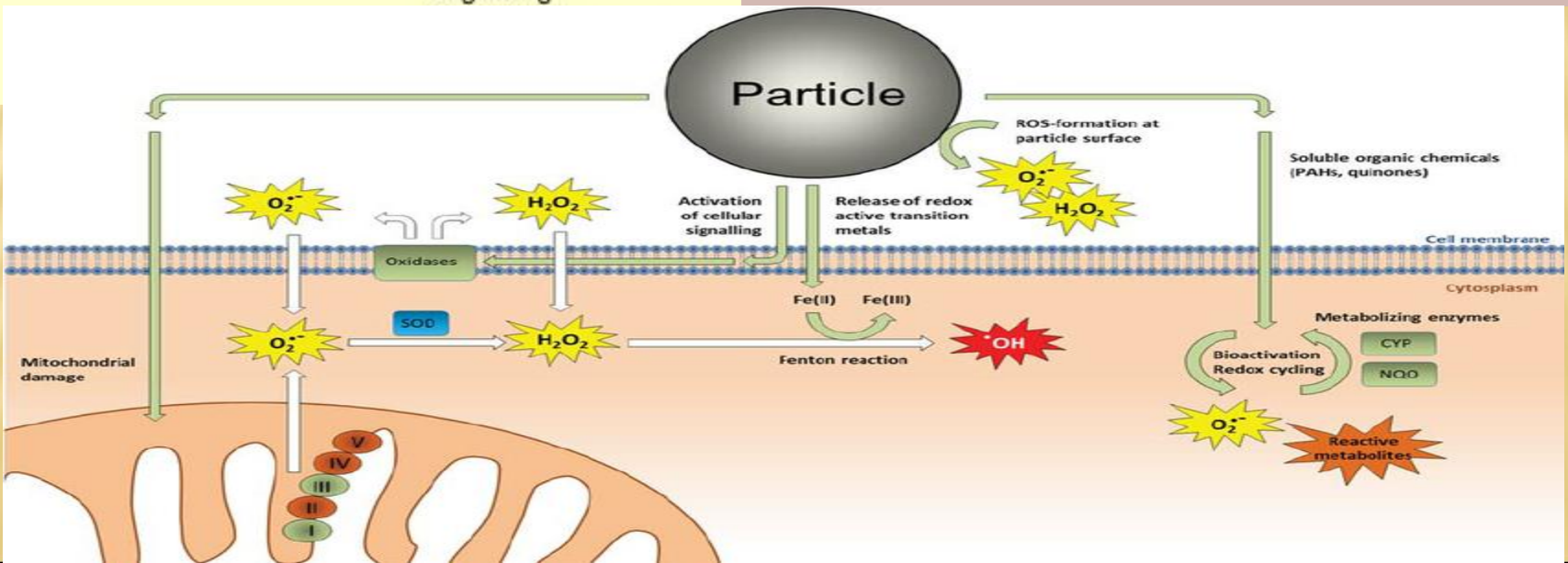


Levels of Redox potential and Free energy in Electron Transport Chain Complexes

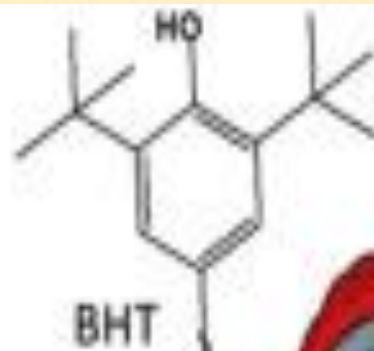




Оксидо-редукциски реакции се и Процесите на Размена на електрони помеѓу Реактивни честички на кислород (слободни радикали) и АНТИОКСИДАНТИ во живите организми---- Антиоксидантите спречуваат штетни Процеси што ги предизвикуваат Слободните радикали кои се Екстремно реактивни честички--- Ги оштетуваат и молекулите на ДНК, придонесуваат за генетски модификации и појава на голем број патолошки Заболувања (канцер, пред се).



Antioxidant and Free radical



Prooxidant

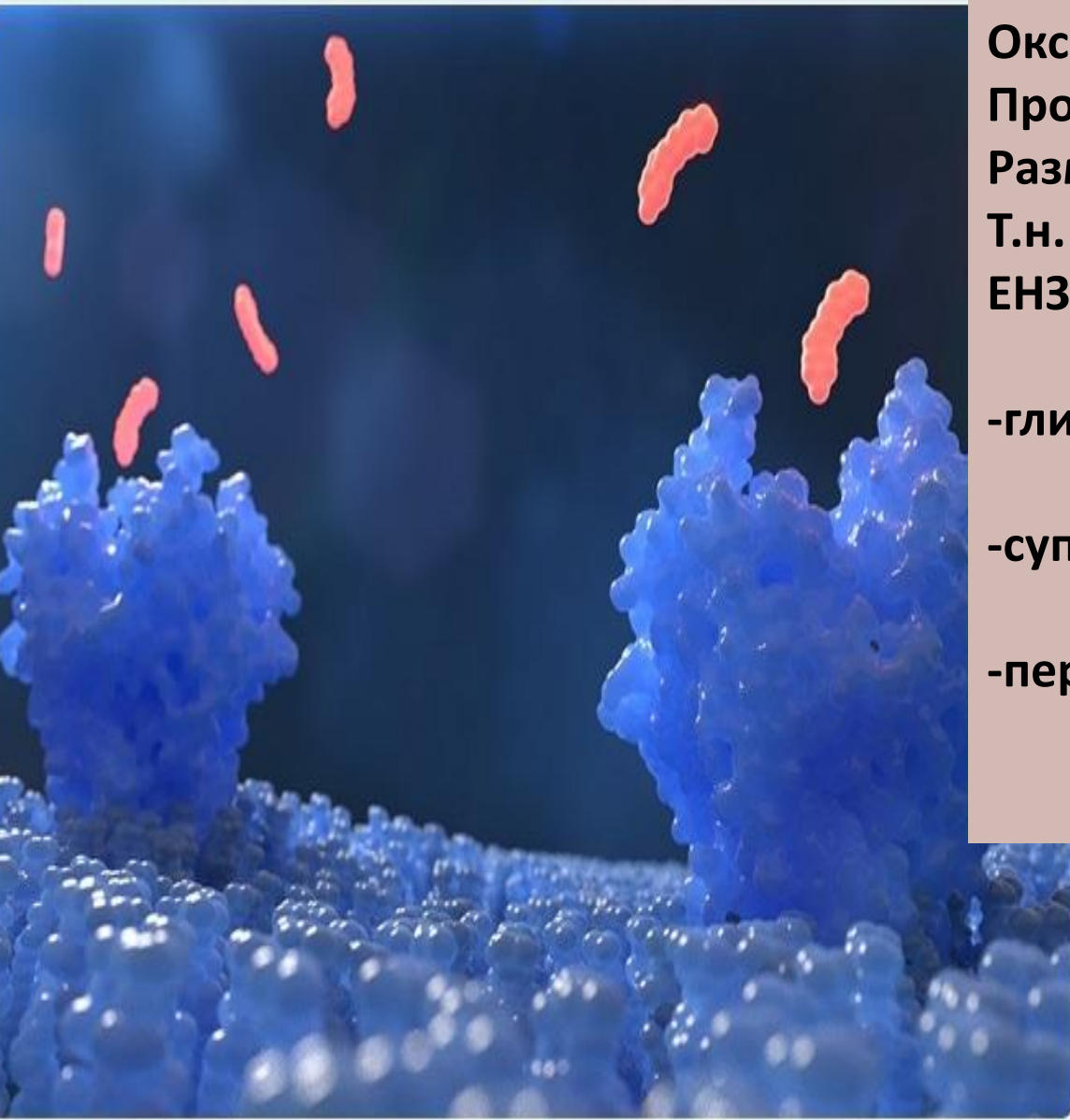
H_2O_2, O_2
$\cdot, OH\cdot$
$ROO\cdot$
$RO\cdot$
$NO\cdot$
$NO_2\cdot$
$ONOO$

Antioxidant



$O_2, {}^1O_2, \cdot OH, H_2O_2$

$Cu, Fe, \cdot R, RO\cdot, ROO\cdot$



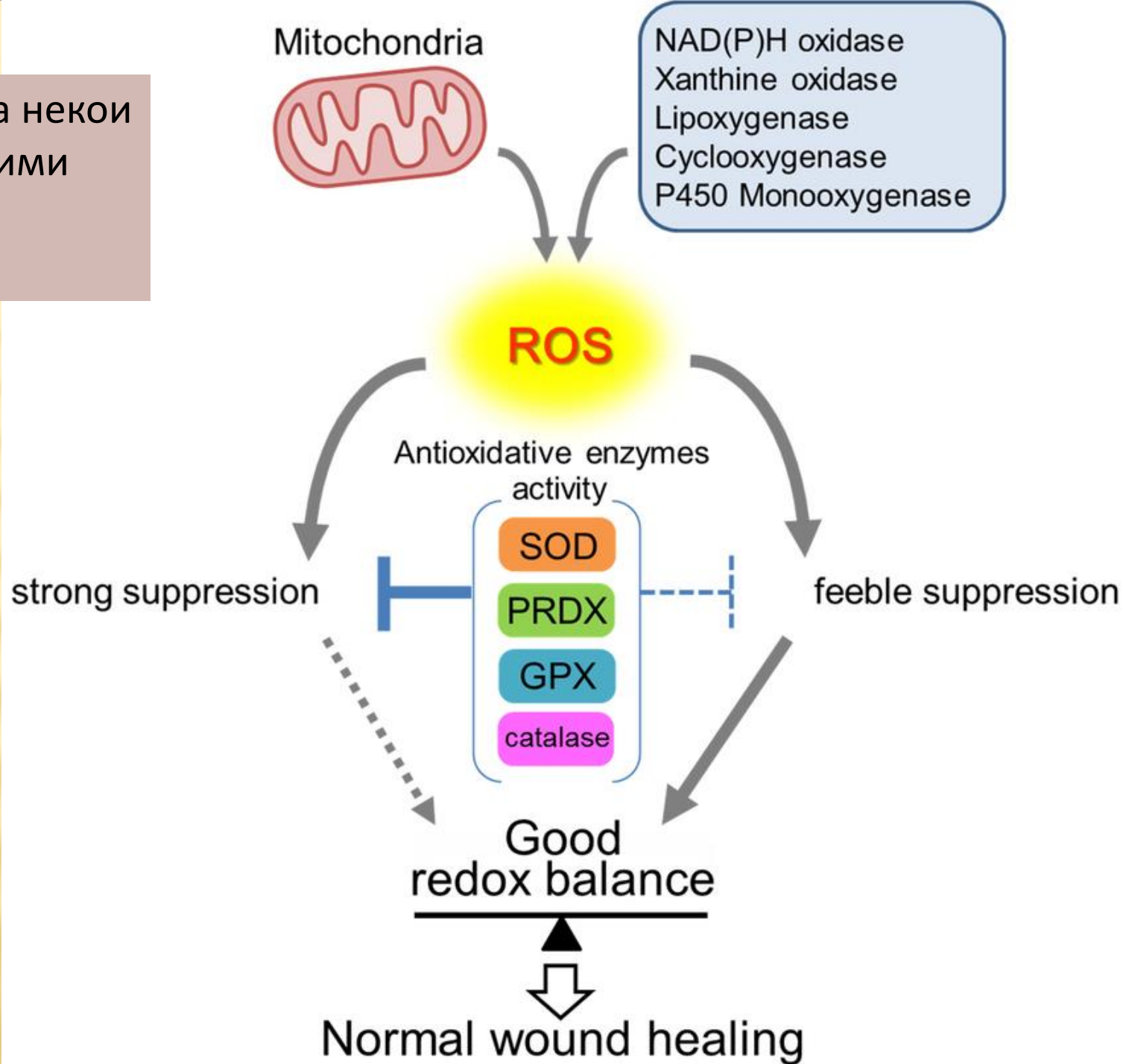
Оксидо-редукциски реакции се и
Процесите на
Размена на електрони помеѓу
Т.н. РЕДОКС (оксидо-редукциски)
ЕНЗИМИ и нивните супстрати

-гликоза оксидаза

-супероксид дисмутаза

-пероксидази...

Примери за некои
Редокс ензими
и нивно
дејство



Голем број ЛЕКОВИ и суплементи
или активни компоненти

во лекови

Искажуваат

Дејство преку

ОКСИДО-РЕДУКЦИСКИ
процеси

Пример се:

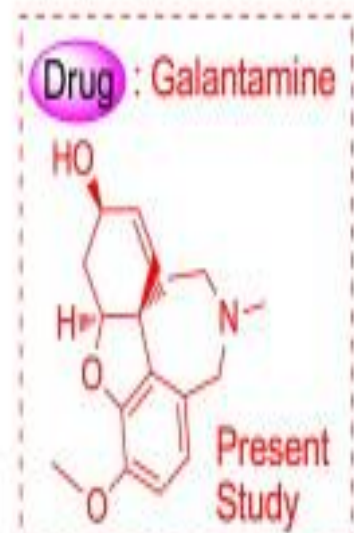
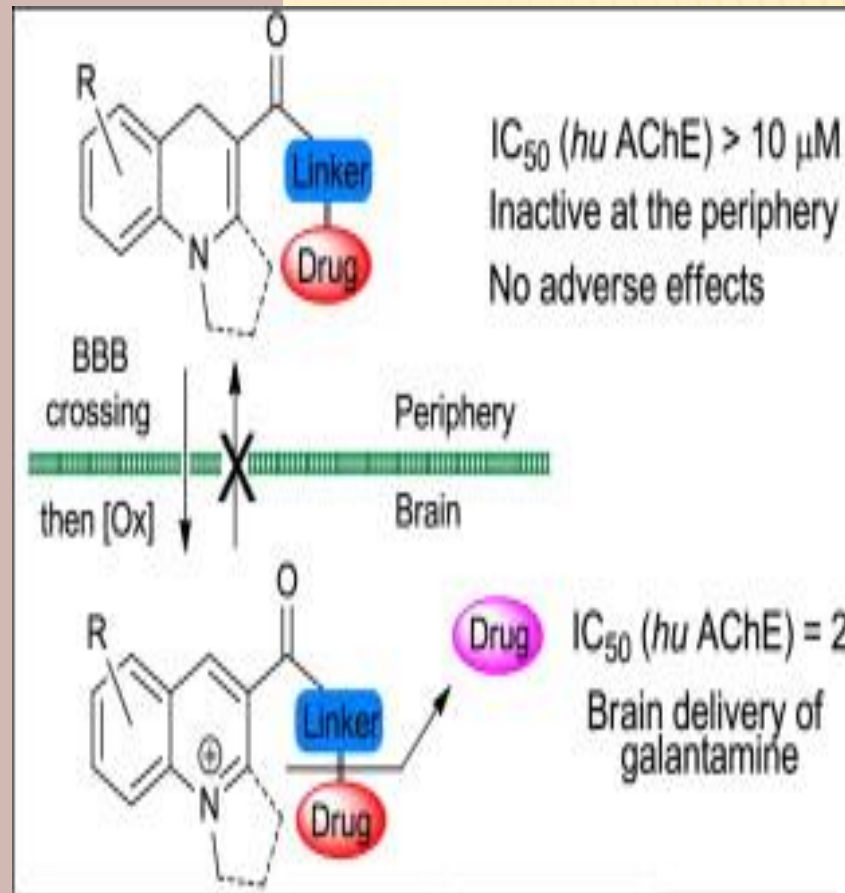
Витамин Ц

Витамин А

Адреналин

Допамин

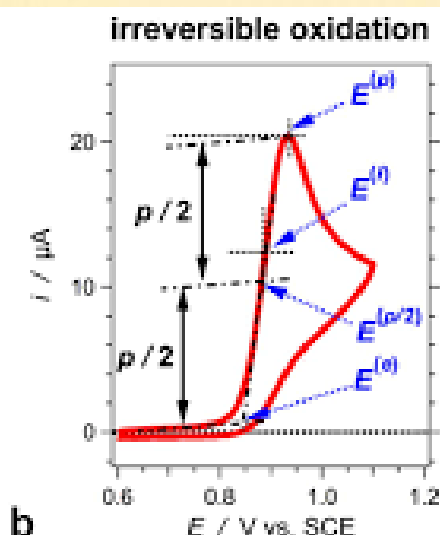
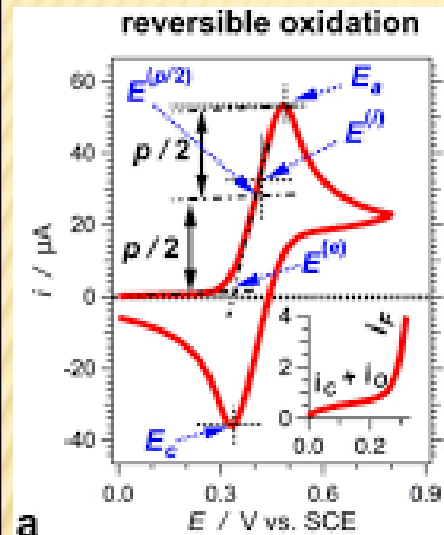
Голем број Антибиотици



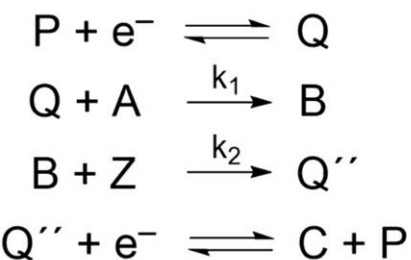
**...НАЈВАЖНО Е ДА ЗНАЕМЕ
ДА ГИ ИЗЕДНАЧУВАМЕ
ОКСИДО-РЕДУКЦИСКИ
ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ**

ХЕМИСКИ РЕАКЦИИ ВО ВОЛТАМЕТРИЈАТА

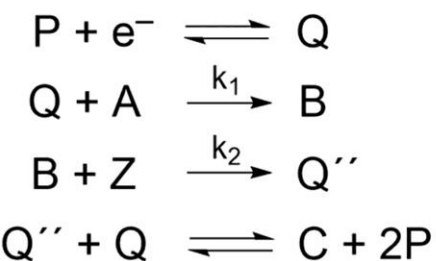
Во волтаметриските анализи, Хемиските реакции се многу често присутни и во овие фајлови е даден преглед на типот на хемиски реакции и нивно Дијагностицирање преку својствата на Волтамограмите. Дадена е и соодветна Литература за теоретски модели на Редокс реакции што се во спрега со Хемиски реакции



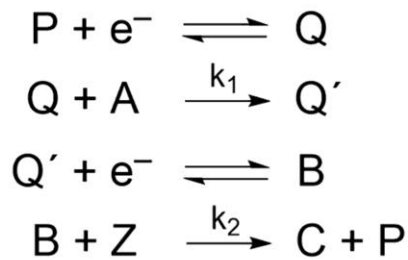
ECCE



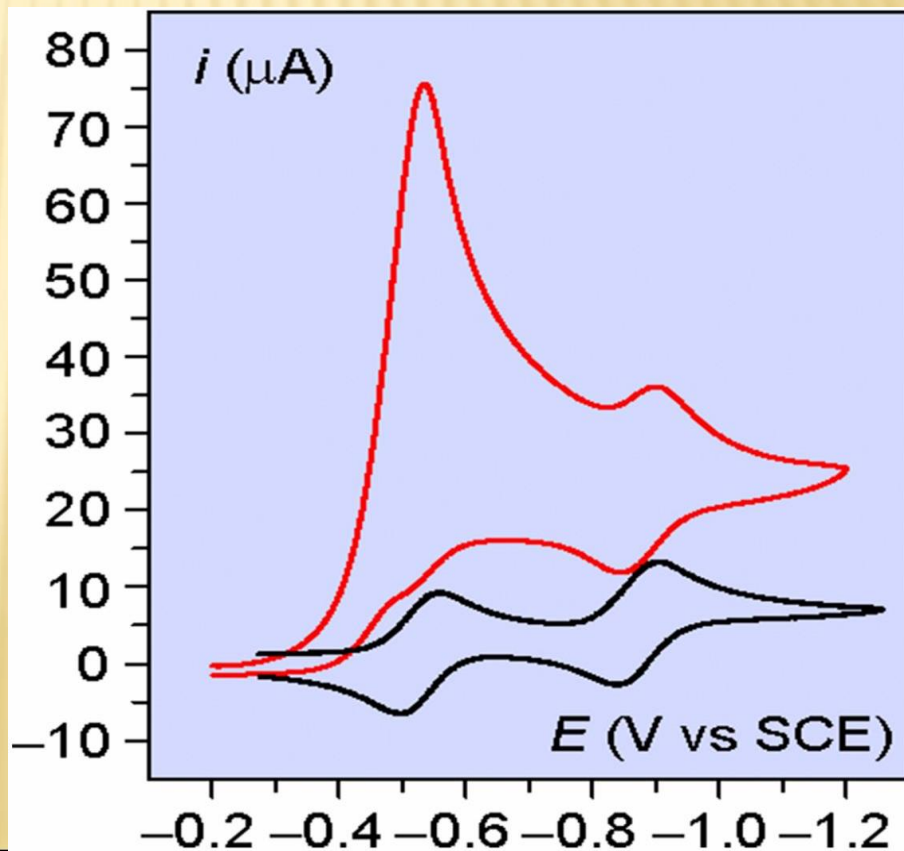
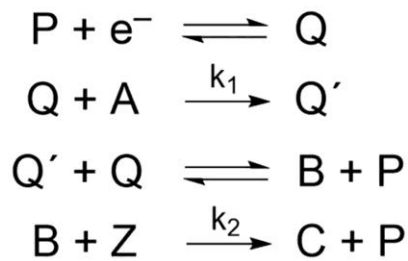
ECCE'

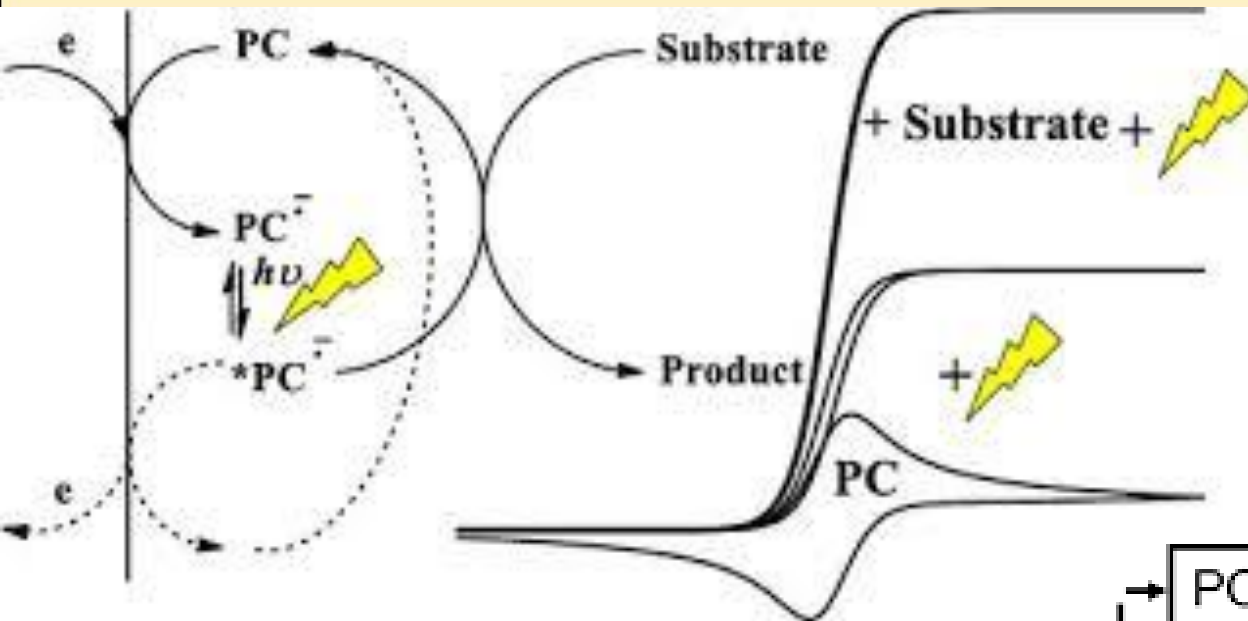


ECEC

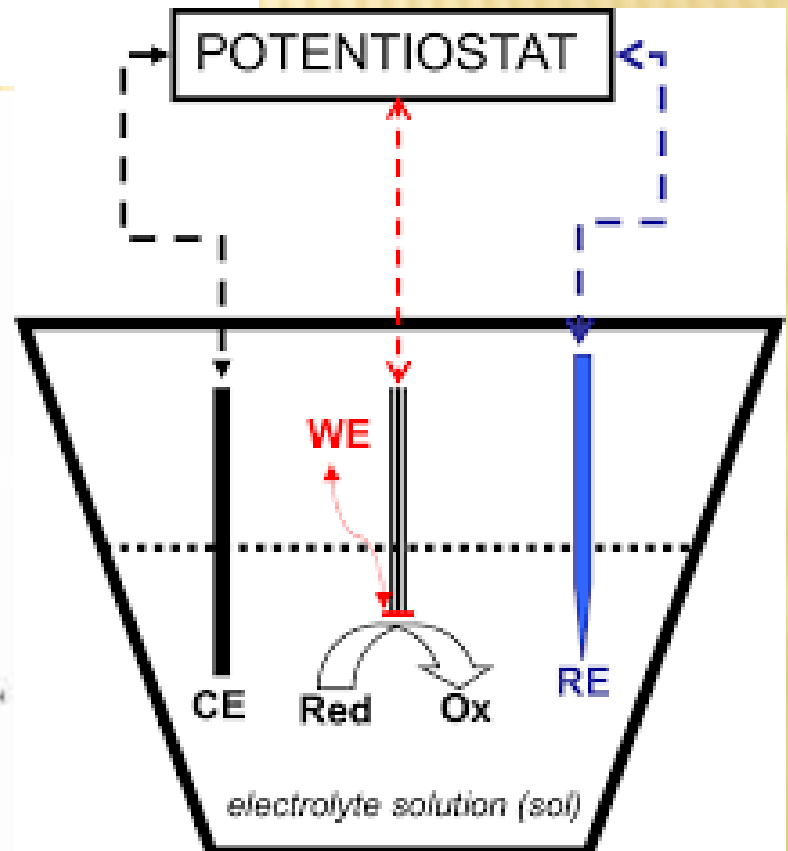
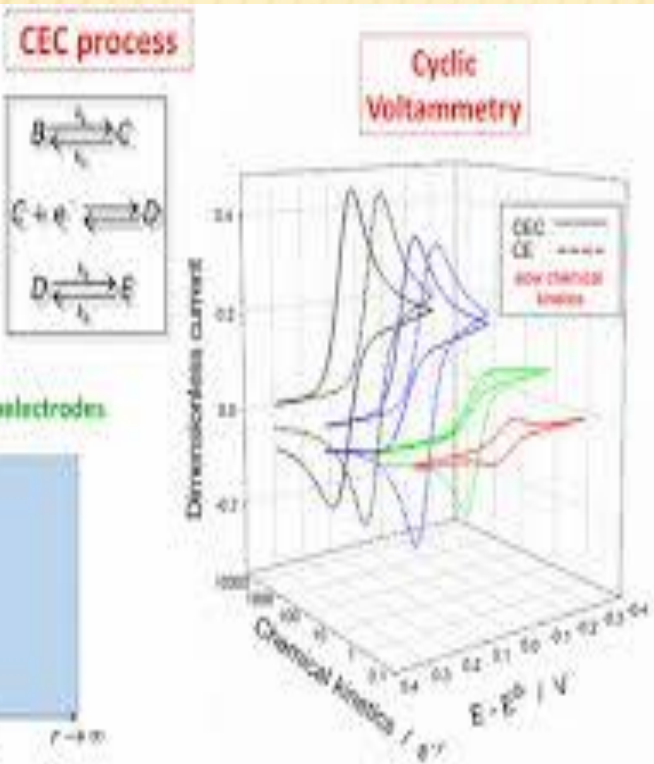
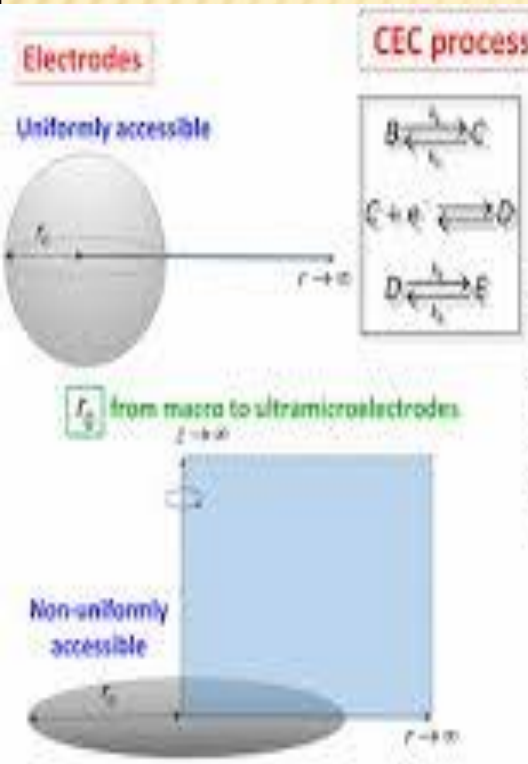


ECE'C

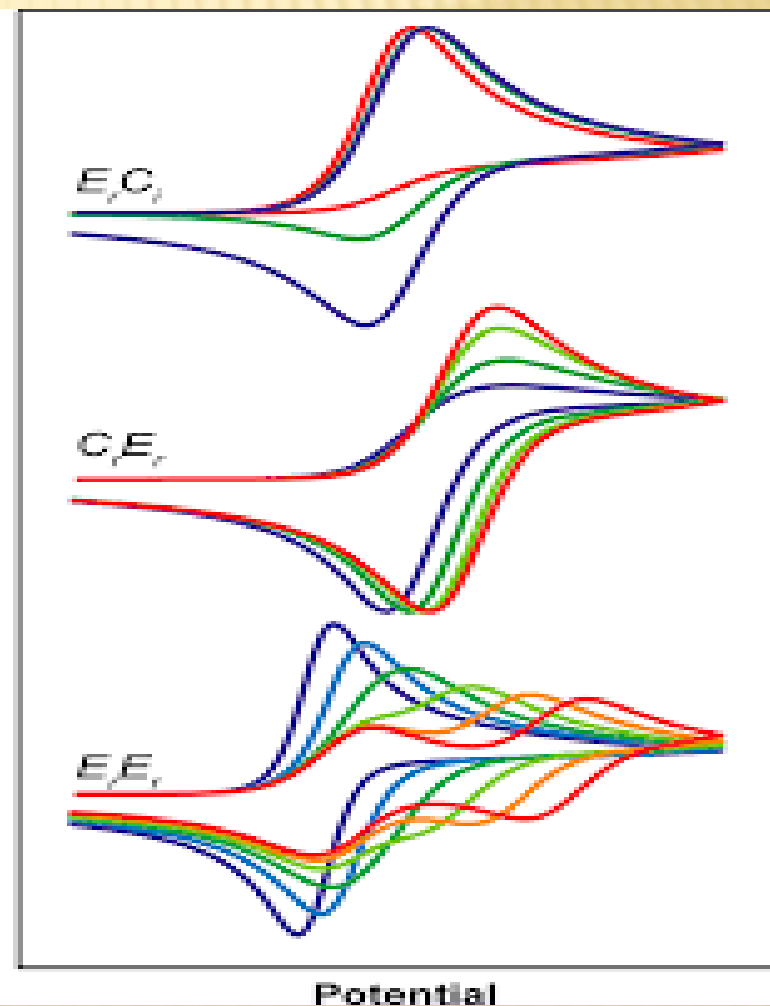
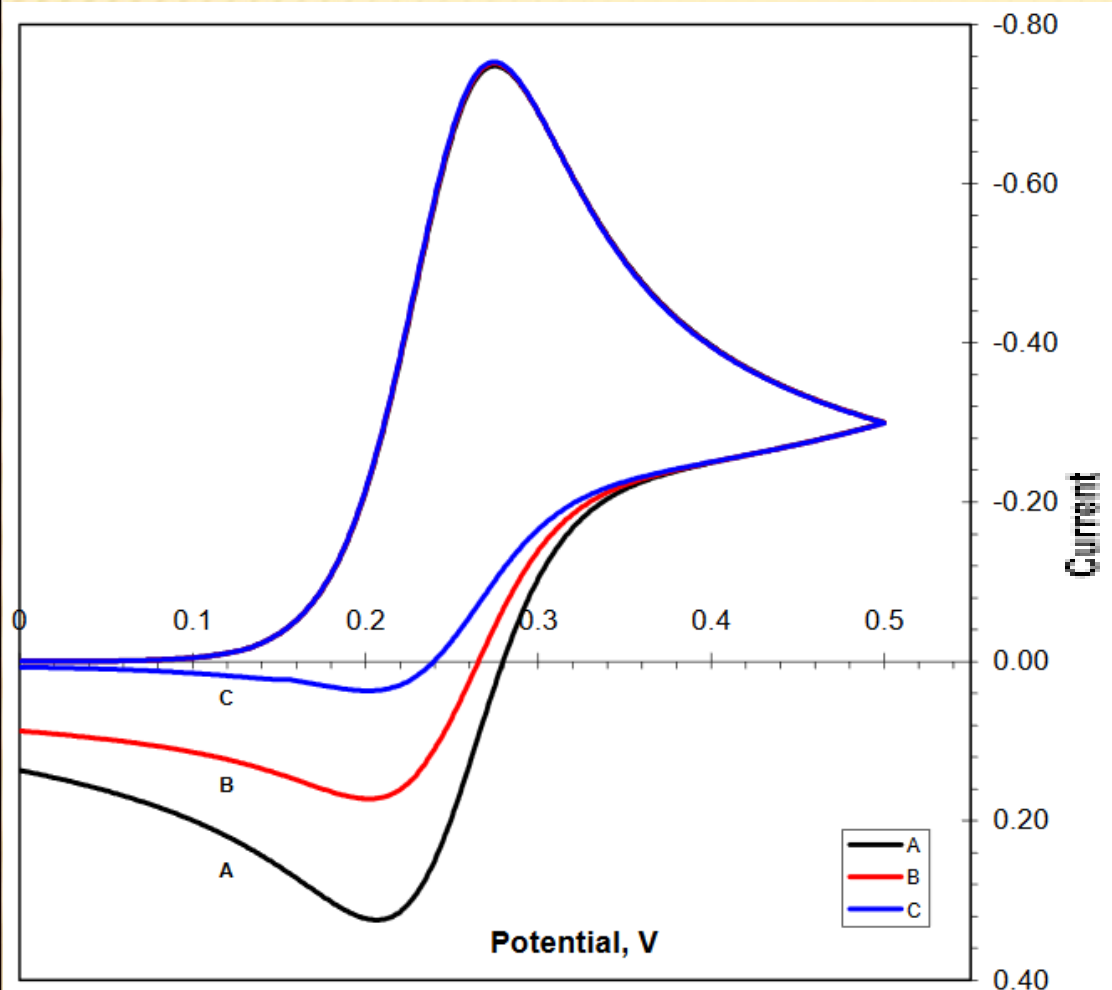




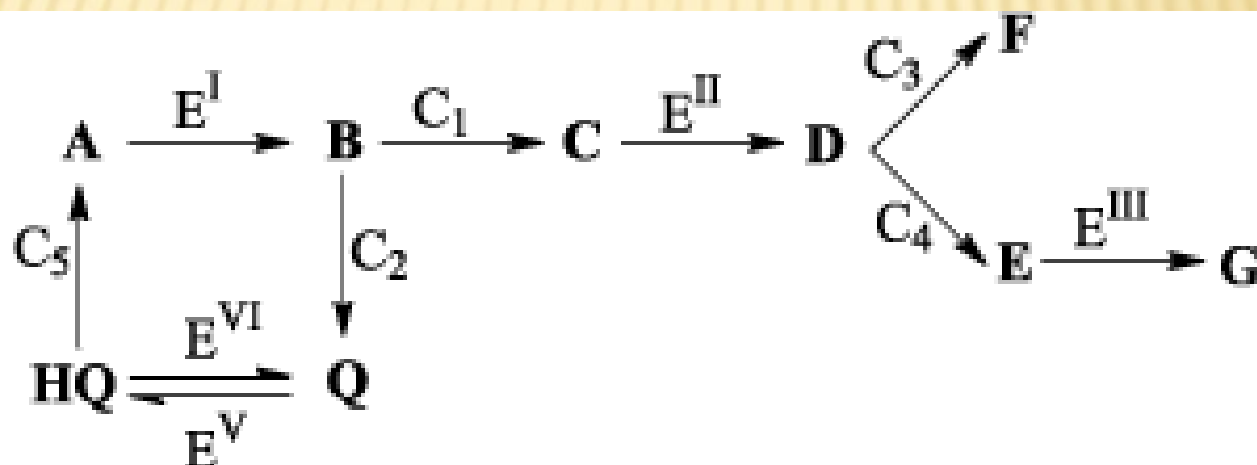
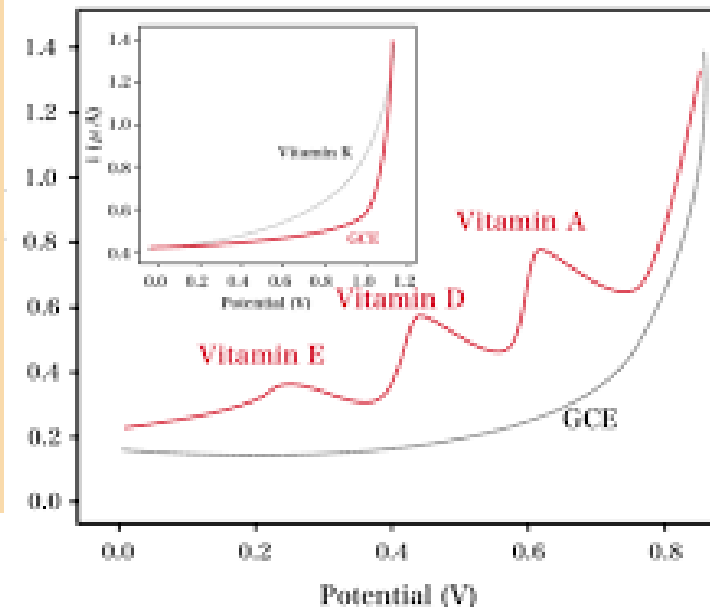
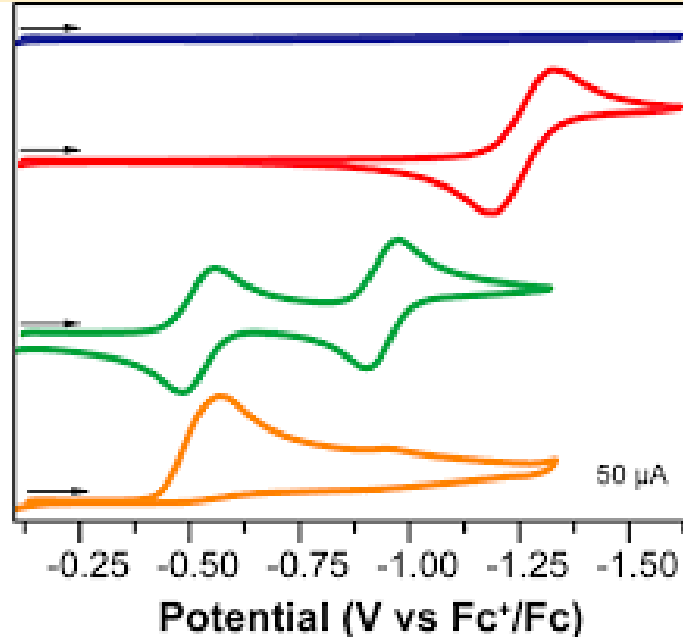
Примери за
 Циклични волтамограми
 кај дадени комплексни
 Редокс реакции
 Поврзани со
 Хемиски процеси



Примери за Циклични волтамограми кај дадени комплексни
Едноствепени и двостепенени електрохемиски реакции Поврзани со
Хемиски процеси



Current



Scheme 1. Electrochemistry of vitamin E in hydro-alcoholic 1:1 (v/v) solutions (E = heterogeneous electrochemical reaction at a specific voltammetric peak; C = homogenous chemical reaction).

LITERATURE

1. V. Mirceski, S Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, 2007.
2. **R. Gulaboski** and L. Mihajlov, "Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry—Theoretical study in square-wave voltammetry", *Biophys. Chem.* 155 (2011) 1-9.
3. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, "Protein-film voltammetry: a theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry.", *Biophys. Chem.* 137 (2008) 49-55.
4. **R. Gulaboski**, "Surface ECE mechanism in protein film voltammetry—a theoretical study under conditions of square-wave voltammetry", *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1015-1024.
5. Scholz, F.; Schroeder U.; **Gulaboski R**, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005
6. **Gulaboski, R.** Pereira, C. M. In *Electrochemical Methods and Instrumentation in Food Analysis*, in *Handbook of Food Analysis Instruments*, Otles, S. (ed.) Taylor & Francis, 2008 and 2015 2nd Edition
7. **R. Gulaboski**, "Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553
8. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
9. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, *Differential Square-Wave Voltammetry*, *Analytical Chemistry* (2019) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
10. Scholz, F, Schroeder U, **Gulaboski R**, A Domenech-Carbo, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets, Experiments with Three-phase Electrode*, Springer Verlag, New York, pp. 2nd Edition, 2015

11. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, "Quantification of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Methods and Electron Spin Resonance Spectroscopy" *Journal of Electrochemical Society*, 166 (2019) G82-G101.

12. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23 (2019) 2493-2506.

13. Milkica Janeva, Pavlinka Kokoskarova, Viktorija Maksimova, **Rubin Gulaboski**, Square-wave voltammetry of two-step surface redox mechanisms coupled with chemical reactions-a theoretical overview, *Electroanalysis*, 31 (2019) 1488-1506

14. **Gulaboski Rubin**, Milkica Janeva, Viktorija Maksimova, "New Aspects of Protein-film Voltammetry of Redox Enzymes Coupled to Follow-up Reversible Chemical Reaction in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis*, 31 (2019) 946-956 .

15. P. Kokoskarova, M. Janeva, V. Maksimova, **R. Gulaboski**, "Protein-film Voltammetry of Two-step Electrode Enzymatic Reactions Coupled with an Irreversible Chemical Reaction of a Final Product-a Theoretical Study in Square-wave Voltammetry", *Electroanalysis* 31 (2019) 1454-1464.

16. P. Kokoskarova, **R. Gulaboski**, Theoretical Aspects of a Surface Electrode Reaction Coupled with Preceding and Regenerative Chemical Steps: Square-wave Voltammetry of a Surface CEC' Mechanism, *Electroanalysis* (2019)doi.org/10.1002/elan.201900491
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900491>

17. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.

18. R. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 167 (2015) 219-225.

19. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska and R. Gulaboski, Thiol anchoring and catalysis of Gold nanoparticles at the liquid-liquid interface of thin-organic film modified electrodes", *Electrochem Commun.* 39 (2014) 5-8

20. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, *Recent achievements in square-wave voltammetry (a review)*. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33 (2014). 1-12.

21. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, *Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress*, *Electroanal.* 25 (2013) 2411–2422.

22. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.

23. V. Mirčeski, R. Gulaboski and F. Scholz, "Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface utilizing the reduction of Iodine in an immobilized droplet" *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 814-819.

24. R. Gulaboski, F. Borges, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, J. Garrido and A. F. Silva, *Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes: recent achievements.*, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 10 (2007) 514-526.