

**Table S1 Crystal data and structure refinement for a 98.5 mol % (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-1.5 mol % Ba<sub>1.05</sub>Nb<sub>0.77</sub>O<sub>3</sub> single crystal grown on a [001] KTaO<sub>3</sub> seed crystal by sintering at 1135 °C for 20 h (KNBaN).**

<b>Identification code</b>	KNBaN
<b>Empirical formula</b>	K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>
<b>Formula weight</b>	171.96
<b>Temperature/K</b>	296.15
<b>Crystal system</b>	monoclinic
<b>Space group</b>	P2
<b>a/Å</b>	3.9761(4)
<b>b/Å</b>	3.9637(5)
<b>c/Å</b>	3.9918(4)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	90.072(6)
<b>γ/°</b>	90
<b>Volume/Å<sup>3</sup></b>	62.911(12)
<b>Z</b>	1
<b>ρ<sub>calc</sub>/cm<sup>3</sup></b>	4.539
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	5.421
<b>F(000)</b>	80.0
<b>Crystal size/mm<sup>3</sup></b>	0.2 × 0.1 × 0.05
<b>Radiation</b>	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ range for data collection/°</b>	10.214 to 52.862
<b>Index ranges</b>	-4 ≤ h ≤ 4, -4 ≤ k ≤ 4, -5 ≤ l ≤ 4
<b>Reflections collected</b>	633
<b>Independent reflections</b>	229 [R <sub>int</sub> = 0.0160, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]
<b>Data/restraints/parameters</b>	229/1/26
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.006
<b>Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0212, wR <sub>2</sub> = 0.0575
<b>Final R indexes [all data]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0212, wR <sub>2</sub> = 0.0575
<b>Largest diff. peak/hole / e Å<sup>-3</sup></b>	0.86/-0.83
<b>Flack parameter</b>	0.48(13)

**Table S2 Fractional Atomic Coordinates (×10<sup>4</sup>) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) for KNBaN. U<sub>eq</sub> is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U<sub>ij</sub> tensor.**

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Nb1	0	6192.8(2)	5000	4.6(5)
O1	0	11380(170)	5000	30(4)
O2	5000	6400(200)	5000	29(6)
O3	0	6360(190)	0	28(4)
K1	5000	11450(170)	0	13(6)
Na1	5000	11450(170)	0	13(6)

**Table S3 Anisotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for KNBaN. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$ .**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Nb1	4.4(5)	7.0(15)	2.4(5)	0	-0.2(3)	0
O1	39(5)	4(13)	46(6)	0	-14(4)	0
O2	30(5)	10(17)	46(6)	0	-10(4)	0
O3	35(5)	16(13)	35(5)	0	-10(4)	0
K1	17.7(15)	5(17)	16.3(16)	0	-2.1(11)	0
Na1	17.7(15)	5(17)	16.3(16)	0	-2.1(11)	0

**Table S4 Bond Lengths for KNBaN.**

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
Nb1	O1 <sup>1</sup>	1.91(7)	O2	K1 <sup>5</sup>	2.80(10)
Nb1	O1	2.06(7)	O2	K1	2.82(10)
Nb1	O2	1.990(4)	O2	Na1 <sup>3</sup>	2.82(10)
Nb1	O2 <sup>2</sup>	1.990(4)	O2	Na1 <sup>5</sup>	2.80(10)
Nb1	O3 <sup>3</sup>	1.997(3)	O2	Na1 <sup>1</sup>	2.80(10)
Nb1	O3	1.997(3)	O3	Nb1 <sup>10</sup>	1.997(3)
Nb1	K1 <sup>4</sup>	3.39(4)	O3	K1	2.83(9)
Nb1	K1 <sup>5</sup>	3.39(4)	O3	K1 <sup>2</sup>	2.83(9)
Nb1	Na1 <sup>4</sup>	3.39(4)	O3	K1 <sup>4</sup>	2.78(9)
Nb1	Na1 <sup>6</sup>	3.39(4)	O3	K1 <sup>1</sup>	2.78(9)
Nb1	Na1 <sup>5</sup>	3.39(4)	O3	Na1 <sup>2</sup>	2.83(9)
Nb1	Na1 <sup>1</sup>	3.39(4)	O3	Na1 <sup>4</sup>	2.78(9)
O1	Nb1 <sup>7</sup>	1.91(7)	O3	Na1 <sup>1</sup>	2.78(9)
O1	K1	2.8190(14)	K1	O1 <sup>11</sup>	2.8190(13)
O1	K1 <sup>8</sup>	2.8190(14)	K1	O1 <sup>10</sup>	2.8154(13)
O1	K1 <sup>2</sup>	2.8154(14)	K1	O1 <sup>9</sup>	2.8154(13)
O1	K1 <sup>3</sup>	2.8154(14)	K1	O2 <sup>10</sup>	2.82(10)
O1	Na1 <sup>2</sup>	2.8154(14)	K1	O2 <sup>7</sup>	2.80(10)
O1	Na1 <sup>8</sup>	2.8190(14)	K1	O2 <sup>12</sup>	2.80(10)
O1	Na1 <sup>3</sup>	2.8154(14)	K1	O3 <sup>13</sup>	2.78(9)
O2	Nb1 <sup>9</sup>	1.990(4)	K1	O3 <sup>7</sup>	2.78(9)
O2	K1 <sup>3</sup>	2.82(10)	K1	O3 <sup>9</sup>	2.83(9)
O2	K1 <sup>1</sup>	2.80(10)			

<sup>1</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>2</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>3</sup>+X,+Y,1+Z; <sup>4</sup>-1+X,-1+Y,+Z; <sup>5</sup>+X,-1+Y,1+Z; <sup>6</sup>-1+X,-1+Y,1+Z; <sup>7</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>8</sup>-1+X,+Y,1+Z; <sup>9</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>10</sup>+X,+Y,-1+Z; <sup>11</sup>1+X,+Y,-1+Z; <sup>12</sup>+X,1+Y,-1+Z; <sup>13</sup>1+X,1+Y,+Z

Table S5 Bond Angles for KNbBaN.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O1	180.00(2)	K1 <sup>1</sup>	O2	K1	89.59(3)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O2 <sup>2</sup>	93(2)	K1 <sup>1</sup>	O2	K1 <sup>3</sup>	180(4)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O2	93(2)	K1 <sup>3</sup>	O2	K1	90(4)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O3 <sup>3</sup>	92(2)	K1 <sup>1</sup>	O2	K1 <sup>5</sup>	91(4)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O3	92(2)	K1 <sup>5</sup>	O2	K1 <sup>3</sup>	89.59(3)
O1	Nb1	K1 <sup>4</sup>	123.7(10)	Na1 <sup>5</sup>	O2	Na1 <sup>3</sup>	89.59(3)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	56.3(10)	Na1 <sup>1</sup>	O2	Na1 <sup>5</sup>	91(4)
O1	Nb1	K1 <sup>5</sup>	123.7(10)	Na1 <sup>1</sup>	O2	Na1 <sup>3</sup>	180(4)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	56.3(10)	Nb1	O3	Nb1 <sup>10</sup>	176(4)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	56.3(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1	91.3(15)
O1	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	123.7(10)	Nb1	O3	K1 <sup>2</sup>	91.3(15)
O1	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	123.7(10)	Nb1	O3	K1 <sup>4</sup>	88.6(16)
O1	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	123.7(10)	Nb1	O3	K1 <sup>1</sup>	88.7(16)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	56.3(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>4</sup>	88.7(16)
O1	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	123.7(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>2</sup>	91.4(15)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	56.3(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>1</sup>	88.6(16)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	56.3(10)	Nb1	O3	K1	91.4(15)
O2	Nb1	O1	87(2)	Nb1	O3	Na1 <sup>2</sup>	91.3(15)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	O1	87(2)	Nb1	O3	Na1 <sup>1</sup>	88.7(16)
O2	Nb1	O2 <sup>2</sup>	175(5)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>2</sup>	91.4(15)
O2	Nb1	O3	89.84(14)	Nb1	O3	Na1 <sup>4</sup>	88.6(16)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	O3 <sup>3</sup>	89.84(15)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>4</sup>	88.7(16)
O2	Nb1	O3 <sup>3</sup>	89.98(14)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>1</sup>	88.6(16)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	O3	89.98(15)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1 <sup>2</sup>	89.81(6)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	127.6(13)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1 <sup>1</sup>	91(4)
O2	Nb1	K1 <sup>4</sup>	127.6(13)	K1 <sup>1</sup>	O3	K1 <sup>2</sup>	179(4)
O2	Nb1	K1 <sup>5</sup>	56(2)	K1 <sup>2</sup>	O3	K1	89(4)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	56(2)	K1 <sup>1</sup>	O3	K1	89.81(6)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	127.7(13)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1	179(4)
O2	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	56(2)	Na1 <sup>1</sup>	O3	Na1 <sup>2</sup>	179(4)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	127.6(13)	Na1 <sup>4</sup>	O3	Na1 <sup>2</sup>	89.81(6)
O2	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	127.7(13)	Na1 <sup>4</sup>	O3	Na1 <sup>1</sup>	91(4)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	56(2)	O1 <sup>10</sup>	K1	O1	90.22(5)
O2	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	56(2)	O1 <sup>10</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	89.77(5)
O2	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	127.6(13)	O1 <sup>9</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	179(5)
O2 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	56(2)	O1 <sup>9</sup>	K1	O1	89.77(5)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	O1	88(2)	O1	K1	O1 <sup>11</sup>	179(5)
O3	Nb1	O1	88(2)	O1 <sup>9</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	90.22(6)
O3	Nb1	O3 <sup>3</sup>	176(4)	O1 <sup>9</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	120(3)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	55.3(18)	O1	K1	O2 <sup>10</sup>	120(3)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	127.4(13)	O1 <sup>9</sup>	K1	O2	59.5(14)
O3	Nb1	K1 <sup>5</sup>	127.4(13)	O1 <sup>10</sup>	K1	O2	120(3)
O3	Nb1	K1 <sup>4</sup>	55.3(18)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	59.5(14)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	127.5(13)	O1 <sup>10</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	59.5(14)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	55.2(18)	O1	K1	O2	59.5(14)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	55.3(18)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2	120(3)
O3 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	127.4(13)	O1 <sup>11</sup>	K1	O3	119(3)

O3	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	55.3(18)	O1 <sup>10</sup>	K1	O3	59.9(16)
O3	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	127.4(13)	O1 <sup>9</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	59.9(16)
O3	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	55.2(18)	O1 <sup>9</sup>	K1	O3	119(3)
O3	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	127.5(13)	O1 <sup>11</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	59.8(16)
K1 <sup>4</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	112.5(19)	O1	K1	O3	59.8(16)
Na1 <sup>6</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	112.6(19)	O1 <sup>10</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	119(3)
Na1 <sup>4</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	71.9(9)	O1	K1	O3 <sup>9</sup>	119(3)
Na1 <sup>5</sup>	Nb1	Na1 <sup>1</sup>	72.2(9)	O2 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	121(3)
Na1 <sup>5</sup>	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	71.9(9)	O2 <sup>7</sup>	K1	O1	60.1(14)
Na1 <sup>4</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	112.5(19)	O2 <sup>12</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	60.2(14)
Na1 <sup>4</sup>	Nb1	Na1 <sup>6</sup>	72.2(10)	O2 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>9</sup>	60.2(14)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	Nb1	180.0	O2 <sup>12</sup>	K1	O1	121(3)
Nb1	O1	K1 <sup>3</sup>	91(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O1 <sup>9</sup>	121(3)
Nb1	O1	K1	91(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	60.1(14)
Nb1	O1	K1 <sup>8</sup>	91(2)	O2 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	121(3)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	K1	89(2)	O2 <sup>7</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	180(4)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	K1 <sup>3</sup>	89(2)	O2 <sup>10</sup>	K1	O2	90(4)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	K1 <sup>8</sup>	89(2)	O2 <sup>7</sup>	K1	O2	89.59(3)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	K1 <sup>2</sup>	89(2)	O2 <sup>7</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	91(4)
Nb1	O1	K1 <sup>2</sup>	91(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	89.59(3)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	Na1 <sup>2</sup>	89(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O2	180(4)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	Na1 <sup>3</sup>	89(2)	O2	K1	O3	60(2)
Nb1	O1	Na1 <sup>2</sup>	91(2)	O2 <sup>10</sup>	K1	O3	60(2)
Nb1	O1	Na1 <sup>8</sup>	91(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	120.0(9)
Nb1	O1	Na1 <sup>3</sup>	91(2)	O2 <sup>12</sup>	K1	O3	120.0(9)
Nb1 <sup>7</sup>	O1	Na1 <sup>8</sup>	89(2)	O2	K1	O3 <sup>9</sup>	60(2)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1 <sup>2</sup>	179(5)	O2 <sup>7</sup>	K1	O3	120.0(9)
K1 <sup>8</sup>	O1	K1	179(5)	O2 <sup>10</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	60(2)
K1 <sup>2</sup>	O1	K1	89.77(5)	O2 <sup>7</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	120.0(9)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1 <sup>8</sup>	89.77(5)	O3 <sup>7</sup>	K1	O1	60.1(16)
K1 <sup>2</sup>	O1	K1 <sup>8</sup>	90.22(6)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	121(3)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1	90.22(7)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1	121(3)
Na1 <sup>3</sup>	O1	Na1 <sup>8</sup>	89.77(5)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>9</sup>	60.2(16)
Na1 <sup>2</sup>	O1	Na1 <sup>8</sup>	90.22(6)	O3 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	121(3)
Na1 <sup>3</sup>	O1	Na1 <sup>2</sup>	179(5)	O3 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	60.2(16)
Nb1	O2	Nb1 <sup>9</sup>	175(5)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	60.1(16)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	K1 <sup>1</sup>	88.2(17)	O3 <sup>7</sup>	K1	O1 <sup>9</sup>	121(3)
Nb1	O2	K1 <sup>1</sup>	88.3(17)	O3 <sup>7</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	61(2)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	K1 <sup>3</sup>	91.9(16)	O3 <sup>7</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	119.7(9)
Nb1	O2	K1 <sup>5</sup>	88.2(17)	O3 <sup>7</sup>	K1	O2 <sup>7</sup>	61(2)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	K1	91.8(16)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	119.6(9)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	K1 <sup>5</sup>	88.3(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	61(2)
Nb1	O2	K1	91.9(16)	O3 <sup>7</sup>	K1	O2	119.6(9)
Nb1	O2	K1 <sup>3</sup>	91.8(16)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2	119.7(9)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	Na1 <sup>1</sup>	88.2(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>7</sup>	61(2)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	Na1 <sup>3</sup>	91.9(16)	O3 <sup>7</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	179(4)
Nb1	O2	Na1 <sup>3</sup>	91.8(16)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3 <sup>9</sup>	89.81(6)
Nb1	O2	Na1 <sup>1</sup>	88.3(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3	179(4)
Nb1 <sup>9</sup>	O2	Na1 <sup>5</sup>	88.3(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3 <sup>7</sup>	91(4)
Nb1	O2	Na1 <sup>5</sup>	88.2(17)	O3 <sup>7</sup>	K1	O3	89.81(6)

K1 <sup>5</sup>	O2	K1	180(4)	O3 <sup>9</sup>	K1	O3	89(4)
<sup>1</sup> +X,-1+Y,+Z; <sup>2</sup> -1+X,+Y,+Z; <sup>3</sup> +X,+Y,1+Z; <sup>4</sup> -1+X,-1+Y,+Z; <sup>5</sup> +X,-1+Y,1+Z; <sup>6</sup> -1+X,-1+Y,1+Z; <sup>7</sup> +X,1+Y,+Z; <sup>8</sup> -1+X,+Y,1+Z; <sup>9</sup> 1+X,+Y,+Z; <sup>10</sup> +X,+Y,-1+Z; <sup>11</sup> 1+X,+Y,-1+Z; <sup>12</sup> +X,1+Y,-1+Z; <sup>13</sup> 1+X,1+Y,+Z							

Table S6 Atomic Occupancy for KNBaN.

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
K1	0.5	Na1	0.5

Table S7 Crystal data and structure refinement for a 98.5 mol % (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-1.5 mol % Ba(Cu<sub>0.13</sub>Nb<sub>0.66</sub>)O<sub>3</sub> single crystal grown on a [001] KTaO<sub>3</sub> seed crystal by sintering at 1125°C for 10 h (KNBaCuN).

Identification code	KNBaCuN
Empirical formula	K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>
Empirical formula	K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>
Formula weight	171.96
Temperature/K	296.15
Crystal system	monoclinic
Space group	P2
a/Å	3.9714(6)
b/Å	3.9683(5)
c/Å	3.9996(6)
α/°	90
β/°	89.999(9)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	63.033(16)
Z	1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	4.530
μ/mm <sup>-1</sup>	5.411
F(000)	80.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.15 × 0.15 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	10.194 to 49.582
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 4, -4 ≤ k ≤ 4, -4 ≤ l ≤ 4
Reflections collected	705
Independent reflections	234 [R <sub>int</sub> = 0.0247, R <sub>sigma</sub> = 0.0227]
Data/restraints/parameters	234/31/26
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0248, wR <sub>2</sub> = 0.0685
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0248, wR <sub>2</sub> = 0.0685
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.67/-1.38

**Table S8 Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for KNBaCuN.  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Nb1	0	8821.9(2)	5000	4.1(5)
O1	5000	9050(150)	5000	30(5)
O2	0	14030(140)	5000	27(5)
O3	0	9050(150)	0	29(5)
K1	5000	14060(110)	0	11(3)
Na1	5000	14060(110)	0	11(3)

**Table S9 Anisotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for KNBaCuN. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...]$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb1	4.0(6)	4.7(11)	3.5(6)	0	0.5(4)	0
O1	31(6)	14(13)	45(6)	0	0(5)	0
O2	32(6)	8(12)	43(6)	0	-2(5)	0
O3	29(5)	13(13)	44(6)	0	1(5)	0
K1	15.2(19)	2(10)	16.3(19)	0	-0.3(14)	0
Na1	15.2(19)	2(10)	16.3(19)	0	-0.3(14)	0

**Table S10 Bond Lengths for KNBaCuN.**

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
Nb1	O1	1.988(3)	O2	K1 <sup>9</sup>	2.8182(6)
Nb1	O1 <sup>1</sup>	1.988(3)	O2	K1 <sup>1</sup>	2.8182(6)
Nb1	O2 <sup>2</sup>	1.90(6)	O2	Na1 <sup>1</sup>	2.8182(6)
Nb1	O2	2.07(6)	O2	Na1 <sup>9</sup>	2.8182(6)
Nb1	O3 <sup>3</sup>	2.002(3)	O2	Na1 <sup>3</sup>	2.8182(6)
Nb1	O3	2.002(3)	O3	Nb1 <sup>10</sup>	2.002(3)
Nb1	K1 <sup>4</sup>	3.39(2)	O3	K1	2.81(6)
Nb1	K1 <sup>2</sup>	3.39(2)	O3	K1 <sup>1</sup>	2.81(6)
Nb1	K1 <sup>5</sup>	3.39(2)	O3	K1 <sup>5</sup>	2.80(6)
Nb1	Na1 <sup>2</sup>	3.39(2)	O3	K1 <sup>2</sup>	2.80(6)
Nb1	Na1 <sup>4</sup>	3.39(2)	O3	Na1 <sup>1</sup>	2.81(6)
Nb1	Na1 <sup>5</sup>	3.39(2)	O3	Na1 <sup>2</sup>	2.80(6)
O1	Nb1 <sup>6</sup>	1.988(3)	O3	Na1 <sup>5</sup>	2.80(6)
O1	K1	2.82(6)	K1	O1 <sup>10</sup>	2.82(6)
O1	K1 <sup>7</sup>	2.81(6)	K1	O1 <sup>11</sup>	2.81(6)
O1	K1 <sup>3</sup>	2.82(6)	K1	O1 <sup>8</sup>	2.81(6)
O1	K1 <sup>2</sup>	2.81(6)	K1	O2 <sup>6</sup>	2.8182(6)
O1	Na1 <sup>2</sup>	2.81(6)	K1	O2 <sup>10</sup>	2.8182(6)
O1	Na1 <sup>7</sup>	2.81(6)	K1	O2 <sup>12</sup>	2.8182(6)
O1	Na1 <sup>3</sup>	2.82(6)	K1	O3 <sup>8</sup>	2.80(6)
O2	Nb1 <sup>8</sup>	1.90(6)	K1	O3 <sup>6</sup>	2.81(6)
O2	K1 <sup>3</sup>	2.8182(6)	K1	O3 <sup>13</sup>	2.80(6)
O2	K1	2.8182(6)			

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>3</sup>+X,+Y,1+Z; <sup>4</sup>-1+X,-1+Y,1+Z; <sup>5</sup>-1+X,-1+Y,+Z; <sup>6</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>7</sup>+X,-1+Y,1+Z; <sup>8</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>9</sup>-1+X,+Y,1+Z; <sup>10</sup>+X,+Y,-1+Z; <sup>11</sup>+X,1+Y,-1+Z; <sup>12</sup>1+X,+Y,-1+Z; <sup>13</sup>1+X,1+Y,+Z

**Table S11 Bond Angles for KNBaCuN.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Nb1	O1 <sup>1</sup>	175(3)	K1	O2	K1 <sup>1</sup>	89.594(19)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O2	87.4(17)	K1 <sup>9</sup>	O2	K1 <sup>1</sup>	90.40(3)
O1	Nb1	O2	87.4(17)	K1 <sup>9</sup>	O2	K1 <sup>2</sup>	89.59(2)
O1	Nb1	O3 <sup>2</sup>	89.88(12)	K1 <sup>2</sup>	O2	K1 <sup>1</sup>	180(3)
O1	Nb1	O3	89.89(12)	Na1 <sup>9</sup>	O2	Na1 <sup>2</sup>	89.59(2)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O3	89.88(11)	Na1 <sup>9</sup>	O2	Na1 <sup>1</sup>	90.40(3)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	O3 <sup>2</sup>	89.89(12)	Na1 <sup>2</sup>	O2	Na1 <sup>1</sup>	180(3)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	K1 <sup>3</sup>	127.6(10)	Nb1	O3	Nb1 <sup>10</sup>	175(3)
O1	Nb1	K1 <sup>4</sup>	127.6(10)	Nb1	O3	K1	91.8(12)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	56.0(14)	Nb1	O3	K1 <sup>4</sup>	88.2(12)
O1	Nb1	K1 <sup>3</sup>	56.0(14)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1	91.8(12)
O1	Nb1	K1 <sup>5</sup>	127.6(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>3</sup>	88.2(12)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	56.0(14)	Nb1	O3	K1 <sup>3</sup>	88.2(12)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	127.6(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>4</sup>	88.2(12)
O1	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	56.0(14)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	K1 <sup>1</sup>	91.8(12)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	56.0(14)	Nb1	O3	K1 <sup>1</sup>	91.8(12)
O1	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	127.6(10)	Nb1	O3	Na1 <sup>1</sup>	91.8(12)
O1 <sup>1</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	56.0(14)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>3</sup>	88.2(12)
O1	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	127.6(10)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>1</sup>	91.8(12)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	O1	92.6(17)	Nb1 <sup>10</sup>	O3	Na1 <sup>4</sup>	88.2(12)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	O1 <sup>1</sup>	92.6(17)	Nb1	O3	Na1 <sup>4</sup>	88.2(12)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	O2	180.00(2)	Nb1	O3	Na1 <sup>3</sup>	88.2(12)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	O3 <sup>2</sup>	92.5(17)	K1 <sup>3</sup>	O3	K1 <sup>1</sup>	180(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	O3	92.5(17)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1 <sup>3</sup>	90(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>3</sup>	56.2(6)	K1 <sup>1</sup>	O3	K1	90(3)
O2	Nb1	K1 <sup>3</sup>	123.8(6)	K1 <sup>3</sup>	O3	K1	89.955(12)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	56.2(6)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1	180(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	56.2(6)	K1 <sup>4</sup>	O3	K1 <sup>1</sup>	89.955(13)
O2	Nb1	K1 <sup>4</sup>	123.8(6)	Na1 <sup>4</sup>	O3	Na1 <sup>1</sup>	89.955(13)
O2	Nb1	K1 <sup>5</sup>	123.8(6)	Na1 <sup>4</sup>	O3	Na1 <sup>3</sup>	90(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	56.2(6)	Na1 <sup>3</sup>	O3	Na1 <sup>1</sup>	180(3)
O2	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	123.8(6)	O1 <sup>8</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	180(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	56.2(6)	O1 <sup>10</sup>	K1	O1	90(3)
O2	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	123.8(6)	O1 <sup>11</sup>	K1	O1	180(3)
O2 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	56.2(6)	O1 <sup>11</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	89.550(14)
O2	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	123.8(6)	O1 <sup>8</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	91(3)
O3	Nb1	O2	87.5(17)	O1 <sup>8</sup>	K1	O1	89.550(16)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	O2	87.5(17)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2	120.4(19)
O3	Nb1	O3 <sup>2</sup>	175(3)	O1 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	59.9(12)
O3	Nb1	K1 <sup>3</sup>	55.7(14)	O1 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	120.4(19)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	K1 <sup>3</sup>	127.8(10)	O1 <sup>8</sup>	K1	O2	59.9(12)
O3	Nb1	K1 <sup>4</sup>	55.7(14)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	120.4(18)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	127.8(10)	O1 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	120.4(19)

O3 <sup>2</sup>	Nb1	K1 <sup>5</sup>	55.7(14)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	59.9(12)
O3	Nb1	K1 <sup>5</sup>	127.8(10)	O1 <sup>11</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	59.9(12)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	127.8(10)	O2 <sup>10</sup>	K1	O1	120.0(19)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	127.8(10)	O2 <sup>6</sup>	K1	O1	59.6(12)
O3	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	127.8(10)	O2 <sup>12</sup>	K1	O1	120.0(19)
O3	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	55.7(14)	O2 <sup>10</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	59.6(12)
O3 <sup>2</sup>	Nb1	Na1 <sup>5</sup>	55.7(14)	O2 <sup>6</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	120.0(19)
O3	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	55.7(14)	O2	K1	O1	59.6(12)
K1 <sup>5</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	72.2(6)	O2	K1	O1 <sup>10</sup>	120.0(19)
K1 <sup>5</sup>	Nb1	K1 <sup>3</sup>	112.3(12)	O2 <sup>12</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	59.6(12)
K1 <sup>3</sup>	Nb1	K1 <sup>4</sup>	71.6(6)	O2	K1	O2 <sup>6</sup>	89.59(2)
Na1 <sup>3</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	71.6(6)	O2	K1	O2 <sup>10</sup>	90.40(3)
Na1 <sup>5</sup>	Nb1	Na1 <sup>4</sup>	72.2(6)	O2	K1	O2 <sup>12</sup>	180(3)
Na1 <sup>5</sup>	Nb1	Na1 <sup>3</sup>	112.3(12)	O2 <sup>6</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	180(3)
Nb1	O1	Nb1 <sup>6</sup>	175(3)	O2 <sup>12</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	89.59(2)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	K1 <sup>7</sup>	88.2(12)	O2 <sup>12</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	90.40(2)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	K1 <sup>3</sup>	88.2(12)	O3	K1	O1	60.1(13)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	K1 <sup>2</sup>	91.8(12)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>8</sup>	60.2(13)
Nb1	O1	K1	91.8(12)	O3 <sup>6</sup>	K1	O1	60.1(13)
Nb1	O1	K1 <sup>7</sup>	88.2(12)	O3 <sup>8</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	60.2(13)
Nb1	O1	K1 <sup>3</sup>	88.2(12)	O3	K1	O1 <sup>8</sup>	119.9(7)
Nb1	O1	K1 <sup>2</sup>	91.8(12)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1	119.8(7)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	K1	91.8(12)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	119.8(7)
Nb1	O1	Na1 <sup>2</sup>	91.8(12)	O3 <sup>8</sup>	K1	O1 <sup>8</sup>	60.2(13)
Nb1	O1	Na1 <sup>7</sup>	88.2(12)	O3 <sup>8</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	119.8(7)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	Na1 <sup>2</sup>	91.8(12)	O3 <sup>13</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	60.2(13)
Nb1	O1	Na1 <sup>3</sup>	88.2(12)	O3 <sup>6</sup>	K1	O1 <sup>10</sup>	60.1(13)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	Na1 <sup>7</sup>	88.2(12)	O3 <sup>8</sup>	K1	O1	119.8(7)
Nb1 <sup>6</sup>	O1	Na1 <sup>3</sup>	88.2(12)	O3	K1	O1 <sup>11</sup>	119.9(7)
K1 <sup>2</sup>	O1	K1	90(3)	O3 <sup>6</sup>	K1	O1 <sup>8</sup>	119.9(7)
K1 <sup>7</sup>	O1	K1 <sup>2</sup>	89.550(14)	O3 <sup>6</sup>	K1	O1 <sup>11</sup>	119.9(7)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1 <sup>7</sup>	91(3)	O3	K1	O1 <sup>10</sup>	60.1(13)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1 <sup>2</sup>	180(3)	O3 <sup>6</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	60.0(12)
K1 <sup>3</sup>	O1	K1	89.550(12)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	60.2(12)
K1 <sup>7</sup>	O1	K1	180(3)	O3 <sup>6</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	119.7(19)
Na1 <sup>7</sup>	O1	Na1 <sup>2</sup>	89.550(14)	O3 <sup>6</sup>	K1	O2	119.7(19)
Na1 <sup>3</sup>	O1	Na1 <sup>2</sup>	180(3)	O3 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	60.2(12)
Na1 <sup>3</sup>	O1	Na1 <sup>7</sup>	91(3)	O3	K1	O2 <sup>6</sup>	119.7(19)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	Nb1	180.0	O3 <sup>8</sup>	K1	O2	60.2(12)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	K1 <sup>1</sup>	89.8(17)	O3	K1	O2 <sup>12</sup>	119.7(19)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	K1	89.8(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	60.2(12)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	K1 <sup>2</sup>	89.8(17)	O3 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	120.1(18)
Nb1	O2	K1	90.2(17)	O3	K1	O2	60.0(12)
Nb1	O2	K1 <sup>2</sup>	90.2(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2	120.1(19)
Nb1	O2	K1 <sup>9</sup>	90.2(17)	O3 <sup>8</sup>	K1	O2 <sup>12</sup>	120.1(18)
Nb1	O2	K1 <sup>1</sup>	90.2(17)	O3	K1	O2 <sup>10</sup>	60.0(12)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	K1 <sup>9</sup>	89.8(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O2 <sup>10</sup>	120.1(19)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	Na1 <sup>9</sup>	89.8(17)	O3 <sup>6</sup>	K1	O2 <sup>6</sup>	60.0(12)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	Na1 <sup>1</sup>	89.8(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3 <sup>8</sup>	90(3)
Nb1	O2	Na1 <sup>9</sup>	90.2(17)	O3 <sup>6</sup>	K1	O3	90(3)



Nb1	O2	Na1 <sup>2</sup>	90.2(17)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3 <sup>6</sup>	89.955(14)
Nb1 <sup>8</sup>	O2	Na1 <sup>2</sup>	89.8(17)	O3 <sup>8</sup>	K1	O3	89.955(14)
Nb1	O2	Na1 <sup>1</sup>	90.2(17)	O3 <sup>8</sup>	K1	O3 <sup>6</sup>	180(3)
K1	O2	K1 <sup>9</sup>	180(3)	O3 <sup>13</sup>	K1	O3	180(3)
K1	O2	K1 <sup>2</sup>	90.40(3)				

---

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>+X,+Y,1+Z; <sup>3</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>4</sup>-1+X,-1+Y,+Z; <sup>5</sup>-1+X,-1+Y,1+Z; <sup>6</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>7</sup>+X,-1+Y,1+Z; <sup>8</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>9</sup>-1+X,+Y,1+Z; <sup>10</sup>+X,+Y,-1+Z; <sup>11</sup>+X,1+Y,-1+Z; <sup>12</sup>1+X,+Y,-1+Z; <sup>13</sup>1+X,1+Y,+Z

**Table S12 Atomic Occupancy for KNBaCuN.**

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
K1	0.5	Na1	0.5