

Table S1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $\text{Bi}_5\text{KO}_5(\text{AsO}_4)_2$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	<i>BVS</i>
Bi1	0.24383(3)	0.73592(5)	0.18275(1)	0.01088(7)	2.835(17)
Bi2	0.01469(3)	0.75201(5)	0.069959(9)	0.01071(7)	2.81(2)
Bi3	0.15578(3)	1.22992(5)	0.267340(9)	0.01110(7)	2.750(17)
Bi4	0.59501(3)	−0.23975(5)	0.099488(9)	0.01085(7)	3.28(2)
Bi5	−0.02843(3)	1.24113(5)	0.143865(9)	0.01162(7)	2.856(19)
As1	0.54566(8)	0.2469(1)	0.18744(3)	0.0091(2)	5.22(4)
As2	0.74125(9)	0.2738(1)	0.02520(3)	0.0115(2)	5.43(4)
K1	0.3188(2)	0.2525(3)	0.05658(6)	0.0202(5)	1.122(6)
O1	0.7316(6)	0.2452(8)	−0.0340(2)	0.016(2)	2.02(2)
O2	0.9355(7)	0.246(1)	0.0493(2)	0.031(2)	1.60(2)
O3	0.8366(6)	−0.2313(9)	0.1251(2)	0.020(2)	1.765(18)
O4	0.5557(6)	−0.0515(8)	0.1747(2)	0.021(2)	1.689(17)
O5	0.1465(6)	0.9912(8)	0.1188(2)	0.010(2)	2.344(18)
O6	0.6763(7)	0.5534(9)	0.0363(2)	0.027(2)	2.08(2)
O7	0.6233(7)	0.070(1)	0.0474(2)	0.031(2)	2.20(2)
O8	0.1424(6)	0.5087(8)	0.1198(2)	0.012(2)	2.378(18)
O9	0.3713(6)	0.312(1)	0.2104(2)	0.025(2)	1.84(2)
O10	0.7135(6)	0.3184(9)	0.2245(2)	0.023(2)	1.809(18)
O11	0.5504(7)	0.400(1)	0.1362(2)	0.029(2)	2.00(2)
O12	0.0536(6)	0.5017(8)	0.2085(2)	0.010(1)	2.260(163)
O13	0.0626(6)	1.0086(8)	0.2067(2)	0.010(1)	2.311(17)

Table S2. Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $\text{Bi}_5\text{KO}_5(\text{AsO}_4)_2$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi1	0.0094(1)	0.0120(1)	0.0116(1)	−0.0007(1)	0.00270(9)	0.0003(1)
Bi2	0.0116(1)	0.0119(1)	0.0087(1)	−0.0003(1)	0.00131(9)	0.0000(1)
Bi3	0.0119(1)	0.0111(1)	0.0100(1)	−0.0013(1)	−0.00024(9)	−0.0006(1)
Bi4	0.0097(1)	0.0130(1)	0.0100(1)	−0.0007(1)	0.00173(9)	0.0004(1)
Bi5	0.0112(1)	0.0121(1)	0.0115(1)	0.0004(1)	0.00118(9)	0.0012(1)
As1	0.0089(3)	0.0100(3)	0.0086(3)	−0.0011(3)	0.0013(2)	−0.0008(3)
As2	0.0147(3)	0.0116(3)	0.0081(3)	0.0007(3)	0.0012(3)	−0.0011(3)
K1	0.0222(8)	0.0151(7)	0.0229(9)	−0.0015(7)	0.0012(7)	0.0044(7)
O1	0.018(3)	0.024(3)	0.008(3)	0.003(2)	0.003(2)	−0.002(2)
O2	0.024(3)	0.047(4)	0.022(3)	0.006(3)	−0.002(3)	−0.004(3)
O3	0.009(2)	0.033(3)	0.018(3)	0.007(2)	0.000(2)	−0.003(3)
O4	0.026(3)	0.013(3)	0.023(3)	−0.006(2)	0.008(3)	−0.007(2)
O5	0.010(3)	0.010(2)	0.011(3)	−0.003(2)	0.002(2)	0.001(2)
O6	0.044(4)	0.019(3)	0.018(3)	0.013(3)	0.004(3)	−0.006(2)
O7	0.036(4)	0.029(3)	0.029(4)	−0.010(3)	0.009(3)	0.010(3)
O8	0.020(3)	0.006(2)	0.010(3)	−0.001(2)	0.001(2)	0.000(2)
O9	0.012(3)	0.033(3)	0.032(4)	0.009(2)	0.010(2)	0.000(3)
O10	0.023(3)	0.023(3)	0.021(3)	−0.006(2)	−0.008(2)	−0.001(2)
O11	0.045(4)	0.028(3)	0.013(3)	−0.011(3)	0.002(3)	0.011(3)
O12	0.013(2)	0.007(2)	0.009(3)	0.001(2)	0.001(2)	−0.003(2)
O13	0.010(2)	0.009(2)	0.010(3)	0.003(2)	0.000(2)	−0.003(2)

Table S3. Selected interatomic distances ($d_{max}=3\text{\AA}$) of $\text{Bi}_5\text{KO}_5(\text{AsO}_4)_2$

Atom 1	Atom 2	d (Å)	Atom 1	Atom 2	d (Å)
Bi1	O12	2.2185(51)	As1	O9	1.6794(54)
	O8	2.2745(51)		O11	1.6886(57)
	O13	2.2788(50)		O4	1.6963(45)
	O5	2.3756(51)	As2	O10	1.6978(50)
	O9	2.6589(54)		O7	1.6575(58)
	O10	2.6612(56)		O6	1.6798(52)
	O4	2.8612(50)		O1	1.6827(57)
Bi2	O5	2.1336(49)	K1	O2	1.6839(56)
	O8	2.1503(49)		O7	2.7463(61)
	O3	2.2580(56)		O5	2.7860(56)
	O1	2.4229(54)		O8	2.8107(56)
	O2	2.8607(55)		O1	2.8519(48)
	O2	2.9244(55)		O6	2.8532(59)
Bi3	O13	2.1882(51)		O1	2.8766(48)
	O12	2.3025(51)		O11	2.9227(57)
	O12	2.3411(50)			
	O10	2.5228(50)			
	O13	2.5399(50)			
	O9	2.5655(56)			
Bi4	O3	2.0512(49)			
	O6	2.2878(57)			
	O7	2.2936(57)			
	O11	2.2992(56)			
	O4	2.4291(55)			
Bi5	O5	2.1729(50)			
	O8	2.2028(50)			
	O13	2.2655(51)			
	O12	2.3783(51)			
	O2	2.6719(57)			
	O3	2.8729(50)			

Table S4. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) $\text{Bi}_6\text{ZnO}_7(\text{AsO}_4)_2$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	<i>BVS</i>	<i>Partial charge</i>
Bi1	0.699626(12)	0.26678(7)	0.43129(3)	0.00614(14)	3.17(3)	+0.698
Bi2	0.544080(12)	−0.22065(7)	0.20022(3)	0.00679(14)	2.81(2)	+0.641
Bi3	0.691856(12)	0.78560(7)	0.23876(3)	0.00702(14)	3.00(3)	+0.639
Bi4	0.537430(12)	0.27779(7)	0.35607(3)	0.00716(14)	2.52(2)	+0.672
Bi5	0.621934(12)	0.31527(7)	0.23033(3)	0.00703(14)	2.98(3)	+0.593
Bi6	0.625160(12)	−0.18368(7)	0.40483(3)	0.00640(14)	3.09(3)	+0.650
As1	0.78513(3)	−0.24888(17)	0.39879(8)	0.0060(3)	5.38(6)	+0.549
Oas11	0.7671(3)	−0.5059(14)	0.4300(6)	0.025(2)*	1.91(4)	−0.370
Oas12	0.7492(2)	−0.0676(14)	0.3462(5)	0.0207(19)*	1.73(3)	−0.377
Oas13	0.8155(2)	−0.3301(12)	0.3281(5)	0.0171(18)*	2.04(3)	−0.380
Oas14	0.8138(2)	−0.1004(13)	0.4843(5)	0.0185(18)*	1.99(3)	−0.380
As2	0.54851(4)	0.74776(17)	0.51925(7)	0.0052(3)	5.39(6)	+0.542
Oas21	0.5428(3)	0.7334(12)	0.6238(6)	0.0184(19)*	1.46(4)	−0.373
Oas22	0.5778(2)	0.5144(13)	0.4957(5)	0.0175(18)*	1.96(3)	−0.423
Oas23	0.5766(2)	0.9922(13)	0.5049(5)	0.0197(18)*	1.94(3)	−0.436
Oas24	0.5080(3)	0.7489(13)	0.4408(7)	0.027(2)*	1.70(4)	−0.357
Zn1	0.61410(4)	0.2631(2)	0.55152(9)	0.0083(4)	2.14(2)	+0.889
O1	0.5793(2)	0.0119(12)	0.3111(5)	0.0082(15)*	2.20(2)	−0.382
O2	0.6295(2)	0.3143(13)	0.6741(5)	0.0147(17)*	1.93(2)	−0.445
O3	0.5794(2)	0.5068(12)	0.2965(4)	0.0078(15)*	2.24(2)	−0.383
O4	0.5	−0.4526(16)	0.25	0.007(2)*	2.305(17)	−0.379
O5	0.5	0.0258(16)	0.25	0.008(2)*	2.291(16)	−0.378
O6	0.6669(2)	0.4944(12)	0.3268(5)	0.0130(17)*	2.31(2)	−0.376
O7	0.6645(2)	−0.0051(12)	0.3249(5)	0.0082(15)*	2.46(3)	−0.379
O8	0.6457(2)	0.1567(12)	0.4679(5)	0.0117(16)*	2.31(3)	−0.433

Table S5. Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $\text{Bi}_6\text{ZnO}_7(\text{AsO}_4)_2$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi1	0.0007(2)	0.0101(2)	0.0071(2)	−0.00026(14)	−0.00083(18)	0.00136(14)
Bi2	0.0020(2)	0.0114(2)	0.0070(2)	−0.00034(14)	0.00120(18)	0.00034(14)
Bi3	0.0034(2)	0.0110(2)	0.0072(2)	0.00156(14)	0.00211(18)	−0.00115(14)
Bi4	0.0035(3)	0.0118(2)	0.0058(2)	−0.00085(14)	−0.00024(19)	−0.00014(14)
Bi5	0.0035(2)	0.0107(2)	0.0064(2)	0.00049(14)	−0.00037(18)	−0.00120(14)
Bi6	0.0021(2)	0.0097(2)	0.0071(2)	−0.00101(14)	0.00005(17)	0.00057(14)
As1	0.0014(6)	0.0108(5)	0.0055(6)	−0.0013(4)	−0.0005(5)	−0.0016(4)
As2	0.0005(6)	0.0103(5)	0.0045(6)	−0.0010(4)	−0.0005(5)	0.0001(4)
Zn1	0.0087(7)	0.0113(6)	0.0050(7)	0.0018(5)	0.0014(6)	−0.0020(5)

Table S6. Selected interatomic distances ($d_{\max}=3\text{\AA}$) of $\text{Bi}_6\text{ZnO}_7(\text{AsO}_4)_2$

Atom 1	Atom 2	d (Å)	Atom 1	Atom 2	d (Å)
Bi1	O8	2.1245(74)	Bi6	O8	2.1655(67)
	O6	2.1447(68)		O1	2.2076(66)
	Oas14	2.3393(75)		O7	2.2151(77)
	O7	2.3716(67)		Oas23	2.6495(78)
	Oas11	2.6416(84)		O3	2.6773(62)
	Oas11	2.6427(99)		O6	2.6950(74)
	Oas12	2.9691(78)		Oas14	2.7189(66)
Bi2	O4	2.2228(51)	As1	Oas22	2.8617(77)
	O5	2.2695(53)		Oas11	1.6505(87)
	O1	2.2862(67)		Oas12	1.6754(70)
	O3	2.2886(62)		Oas14	1.6961(69)
	Oas24	2.5435(96)		Oas13	1.6969(79)
	Oas21	2.9226(71)	As2	Oas21	1.6483(97)
Bi3	O7	2.0995(76)		Oas24	1.6639(96)
	O2	2.2604(66)		Oas23	1.6949(73)
	Oas13	2.3428(68)		Oas22	1.7121(74)
	O6	2.3553(74)	Zn	O2	1.8729(75)
	Oas12	2.4610(67)		O8	1.9173(80)
Bi4	O3	2.2347(70)		Oas22	1.9522(69)
	O1	2.2495(72)		Oas23	2.0152(70)
	O5	2.3336(53)			
	O4	2.3925(55)			
	Oas22	2.6634(69)			
	Oas21	2.8369(106)			
	Oas23	2.8877(70)			
Bi5	O6	2.1690(66)			
	O3	2.1973(71)			
	O2	2.2466(73)			
	O7	2.5629 (66)			
	Oas13	2.6062(75)			
	O1	2.6719(74)			
	Oas21	2.9184(93)			

Table S7. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $[\text{Bi}_3\text{Cd}_3\text{O}_4]\text{Bi}_{2/3}(\text{AsO}_4)_3$

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)	BVS
Bi1	-0.5002(3)	0.37020(8)	0.21492(3)	0.01272 (15)		2.75(9)
Cd1	0.0001(5)	0.15169 (14)	0.32501(6)	0.0119 (3)		1.95(4)
Cd2	-0.0007 (9)	0.32503 (10)	0.1521 (4)	0.01389 (19)	0.5	1.87(4)
Bi2	-0.5014	0.41399(10)	0.40012(4)	0.01389 (19)	0.5	2.86(7)
Bit	-0.5	0.10184(18)	0	0.0174(3)	0.667	1.046(18)
As1	0	0.4038(3)	0.5	0.0152 (6)		5.54(18)
As2	0.0027(9)	0.0813(2)	0.13698(9)	0.0216 (5)		5.47(11)
O1	-0.255(3)	0.392(4)	0.3051(9)	0.009(4)*		2.06(6)
O2	-0.745(4)	0.394(6)	0.3076(12)	0.024(5)*		2.06(8)
O3	0.188(4)	0.545(3)	0.5395(11)	0.043(5)*		2.00(9)
O4	0.159(4)	0.263(4)	0.4488(12)	0.046(6)*		1.92(10)
O5	0.138(4)	0.275(2)	0.1089(11)	0.042(5)*		1.83(7)
O6	0.163(3)	-0.080(2)	0.0930(8)	0.029(4)*		1.75(6)
O7	-0.2873(17)	0.078(2)	0.1285(8)	0.020(3)*		2.15(5)
O8	0.120(4)	0.049(3)	0.2151(6)	0.040(5)*		1.88(6)

Table S8. Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $[\text{Bi}_3\text{Cd}_3\text{O}_4]\text{Bi}_{2/3}(\text{AsO}_4)_3$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi1	0.0111(2)	0.0111(2)	0.0160(3)	-0.00047	0.0009 (4)	-0.00492(18)
Cd1	0.0102(4)	0.0106(5)	0.0149(5)	-0.0011(17)	-0.0009(9)	0.0045(3)
Cd2	0.0123(3)	0.0136(3)	0.0157(3)	-0.0041(10)	-0.0001(6)	0.0007(2)
Bi2	0.0123(3)	0.0136(3)	0.0157(3)	-0.0041(10)	-0.0001(6)	0.0007(2)
Bit	0.0213(6)	0.0180(6)	0.0130(5)	0	0.0027(18)	0
As1	0.0169(10)	0.0160(10)	0.0126(9)	0	0.004(3)	0
As2	0.0412(10)	0.0092(7)	0.0143(7)	0.003(4)	0.0027(18)	-0.0014(5)

Table S9. Selected interatomic distances ($d_{\text{max}}=3\text{\AA}$) of $[\text{Bi}_3\text{Cd}_3\text{O}_4]\text{Bi}_{2/3}(\text{AsO}_4)_3$

Atom 1	Atom 2	d ($\text{\AA}$)	Atom 1	Atom 2	d ($\text{\AA}$)
Bi1	O1	2.2180(173)	Cd1	O7	2.2127(135)
	O2	2.2432(355)		O1	2.2580(244)
	O1	2.2437(243)		O2	2.2605(359)
	O2	2.2580(231)		O8	2.3481(141)
	O7	2.9259(141)		O6	2.5039(162)
	O5	2.9487(214)		O8	2.6634(214)
Bit	O7 x2	2.7591(146)	As1	O4	2.6756(237)
	O3 x2	2.8374(216)		O3 x2	1.6399(218)
	O6 x2	2.9016(158)		O4 x2	1.6653(251)
	O4 x2	2.9273(276)		O7	1.6143(107)
Bi2/Cd2	O2	2.2477(230)	As2	O8	1.6630(142)
	O3	2.2929(219)		O5	1.6664(172)
	O1	2.2966(173)		O6	1.6867(156)
	O5	2.3612(154)			
	O6	2.5600(147)			

Table S10. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $[\text{Bi}_{3.66}\text{Cd}_{2.33}\text{O}_4]\text{Cd}_{2/3}(\text{PO}_4)_3$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)	BVS
Bi1	0.5001(5)	0.86219(15)	0.21863(6)	0.0297(3)		2.61(9)
Cd2	-0.0026(6)	1.08661 (17)	0.10035(6)	0.0224(4)	0.447(9)	1.99(7)
Bi2	-0.0026(6)	1.08661 (17)	0.10035(6)	0.0224(4)	0.558(9)	3.33(12)
Cd3	0.5007(6)	1.3428(2)	0.16925(7)	0.0201(3)	0.724(9)	1.98(8)
Bi3	0.5007(6)	1.3428(2)	0.16925(7)	0.0201(3)	0.276(9)	3.49(17)
Cdt1	0.206(10)	0.615(4)	-0.006(2)	0.129(11)	0.16679(9)	0.17(2)
Cdt2	0.5	0.636(3)	0	0.129(11)	0.333(16)	0.17(2)
P1	0.5	0.123 (2)	0	0.039 (4)		5.0(4)
P2	-0.004(3)	0.5977(11)	0.1462(4)	0.038(3)		4.67(16)
O1	0.251(6)	1.098(6)	0.1797(16)	0.034(8)*		2.29(10)
O2	0.253(3)	-1.110(4)	0.3058(10)	0.005(4)*		2.35(6)
O3	0.705(9)	-0.005(7)	-0.022(2)	0.102(18)*		1.76(19)
O4	0.100(6)	0.778(3)	0.1078(16)	0.93(7)*		1.77(9)
O5	0.574(11)	0.282(7)	0.054(3)	0.12(2)*		1.54(18)
O6	-0.282(3)	0.609(5)	0.1470(17)	0.093(7)*		1.92(8)
O7	0.075(6)	0.411(3)	0.1058(16)	0.093(7)*		1.66(8)
O8	0.095(6)	0.589(5)	0.2216(8)	0.093(7)*		1.67(7)

Table S11. Atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $\text{Bi}_{5.686}\text{CdO}_4(\text{PO}_4)_3$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi1	0.0281(6)	0.0233(5)	0.0375(6)	-0.0020(13)	0.0022(10)	-0.0071(4)
Cd2	0.0301(7)	0.0155(6)	0.0216(7)	-0.002(2)	0.0007(12)	0.0005(4)
Bi2	0.0301(7)	0.0155(6)	0.0216(7)	-0.002(2)	0.0007(12)	0.0005(4)
Cd3	0.0223(8)	0.0146(7)	0.0233(8)	0.000(2)	0.0001(12)	0.0027(5)
Bi3	0.0223(8)	0.0146(7)	0.0233(8)	0.000(2)	0.0001(12)	0.0027(5)
Bit1	0.26(3)	0.058(9)	0.066(10)	0.002(13)	-0.02(3)	0.027(17)
Bit2	0.26(3)	0.058(9)	0.066 (10)	0.002(13)	-0.02(3)	0.027(17)
P1	0.037(6)	0.051(7)	0.029(6)	0	-0.009(11)	0
P2	0.047(5)	0.023(4)	0.043(5)	-0.013(11)	0.022(8)	-0.011(4)

Table S12. Selected interatomic distances ($d_{\text{max}}=3\text{\AA}$) of $\text{Bi}_{5.686}\text{CdO}_4(\text{PO}_4)_3$

Atom 1	Atom 2	d ($\text{\AA}$)	Atom 1	Atom 2	d ($\text{\AA}$)
Bi1	O2	2.1992(186)	Cdt1	O4	2.5535(482)
	O2	2.2872(239)		O7	2.6958(475)
	O1	2.2881(379)		O3	2.7468(568)
	O1	2.4427(322)		O6	2.7695(511)
	O6	2.5585(311)		O5	2.7889(641)
	O8	2.9716(343)		O4	2.8569(543)
Bi2/Cd2	O1	2.1020(325)	Bit2	O7	2.8764(522)
	O4	2.2296(221)		O5 x2	2.7102(541)
	O2	2.2889(187)		O3 x2	2.7861(523)
	O7	2.3027(216)		O3 x2	1.5200(499)
			P1		

	O3	2.3515(460)		O5 x2	1.5802(549)
	O5	2.8897(590)	P2	O8	1.5669(211)
	O3	2.9592(434)		O6	1.5684(239)
Bi3/Cd3	O2	2.2095(237)		O4	1.5729(273)
	O1	2.2192(388)		O7	1.5818(264)
	O8	2.2345(184)			
	O6	2.2627(307)			
	O5	2.3131(581)			
	O7	2.7376(331)			

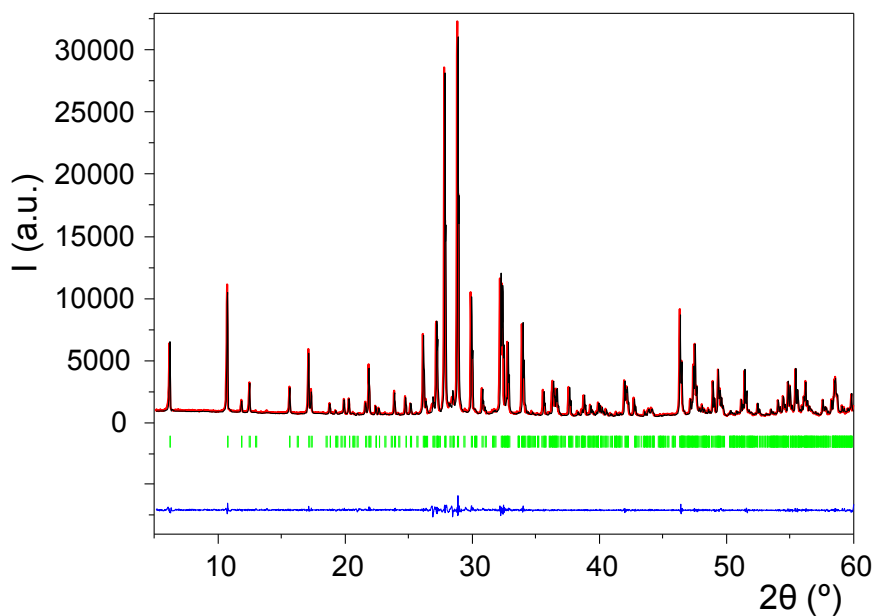


Figure S1. Pattern matching of $\text{Bi}_5\text{KO}_5(\text{AsO}_4)_2$ with the refined parameters $a = 8.2504(2)\text{\AA}$, $b = 5.5454(1)\text{\AA}$, $c = 28.4068(6)\text{\AA}$, $\beta = 95.8796(8)^\circ$ and $V = 1292.81(4)\text{\AA}^3$ with reliability parameter $\chi^2 = 2.60$

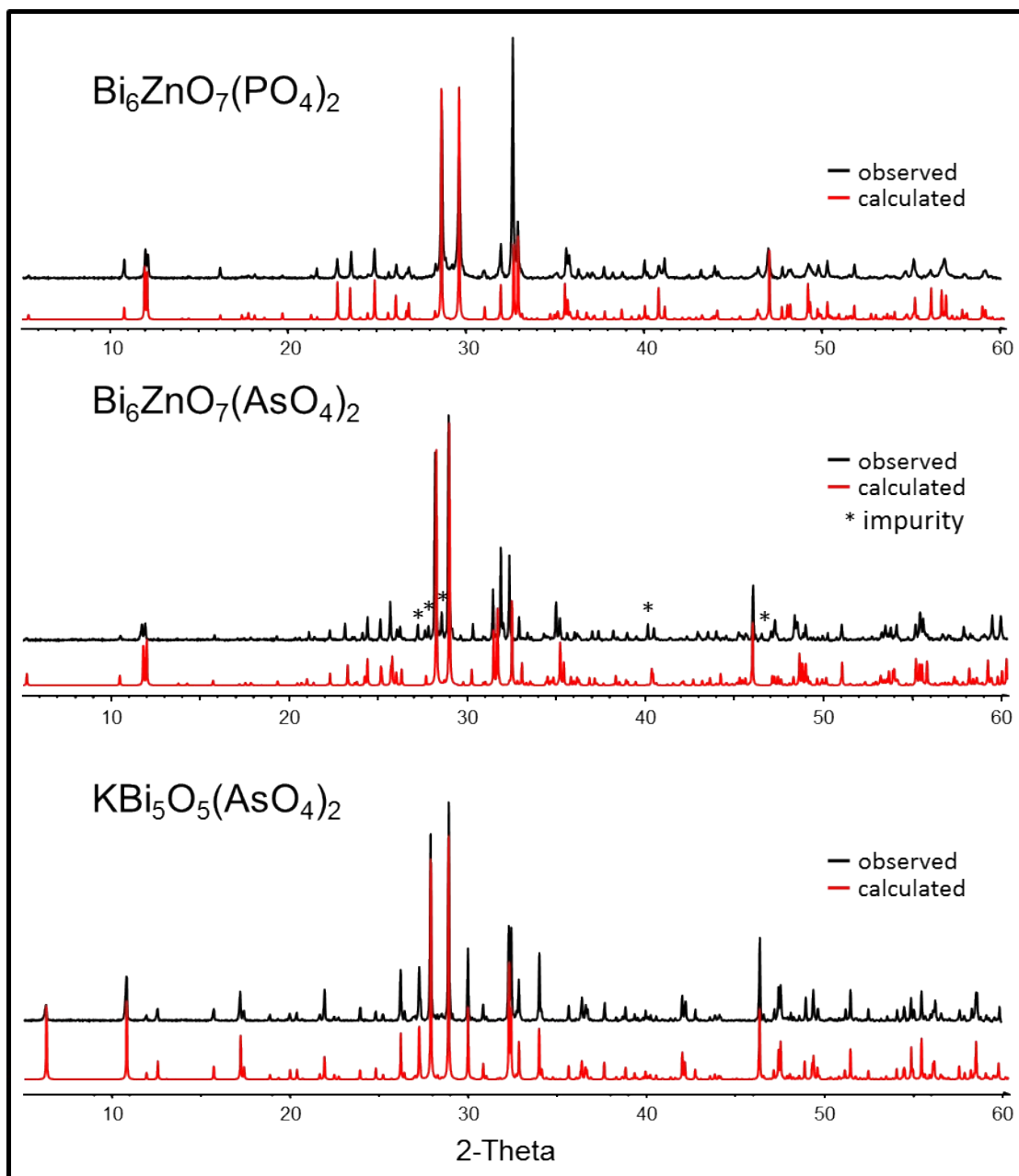


Figure S2. XRD pattern of $\text{Bi}_6\text{ZnO}_7(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X}=\text{P}$ or As) and $\text{Bi}_5\text{KO}_5(\text{AsO}_4)_2$.