

**Supplementary Table S2.** Bond lengths and angles for (CO<sub>3</sub>) groups in K<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

*Bond angles (deg.)*

O3	C1	O10	122.6(4)
O3	C1	O12	120.9(4)
O10	C1	O12	116.5(4)
O2	C2	O7	119.9(3)
O2	C2	O8	119.9(4)
O7	C2	O8	120.2(4)
O1	C3	O5	121.2(4)
O1	C3	O6	121.5(4)
O5	C3	O6	117.3(3)
O4	C4	O9	120.7(4)
O4	C4	O11	122.2(4)
O9	C4	O11	117.1(4)

*Bond lengths (Å)*

C1	O12	1.287(5)
C1	O3	1.260(6)
C1	O10	1.283(6)
	<i>av.</i>	<i>1.277(15)</i>
C2	O2	1.285(6)
C2	O7	1.281(6)
C2	O8	1.288(5)
	<i>av.</i>	<i>1.285(4)</i>
C3	O1	1.281(4)
C3	O6	1.274(6)
C3	O5	1.282(6)
	<i>av.</i>	<i>1.279(4)</i>
C4	O4	1.266(5)
C4	O9	1.279(6)
C4	O11	1.294(5)
	<i>av.</i>	<i>1.280(14)</i>