

**Table S1.** Atomic coordinates for sitinakite.

Site	occupancy	x/a	y/b	z/c	Ueq
Ti1	Ti	0.63875(8)	0.63875(8)	0.65337(7)	0.0069(3)
Si1	Si	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{4}$	0.0094(4)
Na1	Na	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0417(11)
Na2	Na <sub>0.24</sub>	0.8881(15)	0.8881(15)	$\frac{1}{2}$	0.032(6)
K1	K <sub>0.15</sub>	0.955(3)	0.955(3)	0.819(3)	0.147(15)
O1	O	0.6210(3)	0.8825(3)	0.67001(19)	0.0124(6)
O2	O	0.6149(3)	0.3851(3)	0.6710(3)	0.0106(8)
O3	O	0.6425(5)	0.6425(5)	$\frac{1}{2}$	0.0124(11)
O4	O	0.7683(6)	0.2317(6)	$\frac{1}{2}$	0.0391(19)
O5	O <sub>0.66</sub>	0	0	$\frac{3}{4}$	0.033(4)
O6	O <sub>0.50</sub>	0	0	0.922(6)	0.23(4)

**Table S2.** Atomic coordinates for La-sitinakite.

Site	occupancy	x/a	y/b	z/c	Ueq
Ti1	Ti	$\frac{1}{2}$	0.63651(12)	0.34606(7)	0.0135(3)
Ti2	Ti	0.64402(12)	$\frac{1}{2}$	0.15404(7)	0.0116(3)
Si1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.25440(18)	0.0259(5)
La1	La <sub>0.42</sub>	$\frac{1}{2}$	0.87172(13)	$\frac{1}{2}$	0.0168(4)
La2	La <sub>0.13</sub>	0.7004(5)	0.7623(4)	0	0.0365(13)
La3	La <sub>0.11</sub>	0.8740(5)	$\frac{1}{2}$	0	0.0150(18)
O1	O	0.6279(4)	0.7523(4)	0.3314(3)	0.0240(10)
O2	O	0.7512(4)	0.6324(4)	0.1729(3)	0.0256(9)
O3	O	$\frac{1}{2}$	0.6400(8)	$\frac{1}{2}$	0.0310(19)
O4	O	0.3843(5)	$\frac{1}{2}$	0.3285(3)	0.0152(13)
O5	O	$\frac{1}{2}$	0.3862(5)	0.1681(3)	0.0160(12)
O6	O	0.6503(10)	$\frac{1}{2}$	0	0.048(3)
O7 <sub>0.5</sub>	O	0	0.704(2)	$\frac{1}{2}$	0.075(9)
O8 <sub>0.5</sub>	O	0.9101(12)	0.7442(11)	0	0.023(2)
O9 <sub>0.12</sub>	O	0	0.643(7)	0.147(5)	0.067(6)
O10 <sub>0.5</sub>	O	$\frac{1}{2}$	0	0.3283(19)	0.067(6)
O11 <sub>0.5</sub>	O	0.7154(12)	0.9694(13)	$\frac{1}{2}$	0.043(4)
O12 <sub>0.5</sub>	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.037(4)
O13 <sub>0.29</sub>	O	0.728(4)	0.868(4)	$\frac{1}{2}$	0.067(6)

**Table S3.** Selected interatomic distances for sitinakite.

Ti1–O1	1.921(3)	×2	Na2–O1	2.922(9)	×4
Ti1–O2	2.003(2)	×2	Na2–O3	2.715(18)	
Ti1–O2	2.127(3)		Na2–O4	2.844(10)	×2
Ti1–O3	1.8435(8)		<Na2–O>	2.870	
<Ti1–O>	1.970				
			K1–O1	3.22(3)	×2
Si1–O1	1.631(3)	×4	K1–O1	3.36(2)	
			K1–O1	2.907(1)	
Na1–O1	2.431(2)	×4	K1–O4	3.00(3)	×2
Na1–O4	2.7708(5)	×2	K1–O6	2.94(8)	
<Na1–O>	2.544		K1–O6	3.15(8)	
			<K1–O>	3.099	

**Table S4.** Selected interatomic distances for La-sitinakite.

Ti1–O5	2.122(4)		La1–O11	2.611(11)	×2
Ti1–O4	1.988(4)	×2	La1–O10	2.479(19)	×2
Ti1–O1	1.914(4)	×2	La1–O12	3.069(7)	
Ti1–O3	1.824(1)		<La1–O>	2.693	
<Ti1–O>	1.958				

			La2–O6	2.953(5)	×2
Ti2–O5	2.034(4)	×2	La2–O2	2.415(4)	
Ti2–O4	2.089(4)		La2–O2	2.563(5)	
Ti2–O6	1.826(1)		La2–O7	2.242(7)	×2
Ti2–O2	1.896(4)	×2	La2–O8	2.322(15)	
<Ti2–O>	1.963		La2–O9	3.01(4)	×2
			<La2–O>	2.634	
Si1–O2	1.619(4)	×2			
Si1–O1	1.627(4)	×2	La3–O6	2.468(12)	
<Si1–O>	1.623		La3–O7	2.65(2)	×2
			La3–O8	2.730(12)	×2
La1–O1	2.779(4)	×4	La3–O9	2.73(6)	×4
La1–O3	2.562(10)		<La3–O>	2.683	

**Table S5.** Anisotropic displacement parameters for sitinakite.

position	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti1	0.0072(4)	0.0072(4)	0.0062(5)	0.0004(2)	0.0004(2)	0.0015(3)
Si1	0.0120(10)	0.0082(9)	0.0080(8)	0.000	0.000	0.000
Na1	0.078(3)	0.033(2)	0.0139(15)	0.000	0.000	0.014(2)
Na2	0.040(8)	0.040(8)	0.015(8)	0.000	0.000	−0.008(8)
K1	0.070(12)	0.070(12)	0.30(5)	0.014(16)	0.014(16)	0.030(1)
O1	0.014(1)	0.013(1)	0.010(1)	−0.0004(10)	0.002(1)	0.000
O2	0.011(1)	0.011(1)	0.010(2)	−0.0001(10)	0.000	0.000
O3	0.014(2)	0.014(2)	0.010(2)	0.000	0.000	0.000(2)
O4	0.050(3)	0.050(3)	0.018(3)	0.000	0.000	0.029(4)
O5	0.027(7)	0.027(7)	0.045(10)	0.000	0.000	0.000
O6	0.15(3)	0.15(3)	0.40(10)	0.000	0.000	−0.14(4)

**Table S6.** Anisotropic displacement parameters for La-sitinakite.

site	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ti1	0.009(1)	0.025(1)	0.0069(5)	−0.0002(4)	0.000	0.000
Ti2	0.017(1)	0.0132(9)	0.0046(5)	0.000	0.0016(4)	0.000
La1	0.023(1)	0.0156(9)	0.0115(6)	0.000	0.000	0.000
Si1	0.014(1)	0.020(1)	0.044(1)	0.000	0.000	−0.0056(7)
La3	0.011(4)	0.016(5)	0.018(3)	0.000	0.000	0.000
O5	0.025(3)	0.009(3)	0.013(2)	−0.001(2)	0.000	0.000
O4	0.021(4)	0.016(3)	0.009(2)	0.000	0.001(2)	0.000
O6	0.028(6)	0.10(1)	0.015(3)	0.000	0.000	0.000
O2	0.018(3)	0.024(2)	0.034(2)	0.001(2)	0.002(2)	−0.004(1)
O1	0.014(2)	0.022(3)	0.036(2)	−0.003(2)	0.000(1)	−0.003(1)
O3	0.069(8)	0.014(5)	0.010(3)	0.000	0.000	0.000
O11	0.046(6)	0.05(1)	0.031(4)	0.000	0.000	−0.034(5)
O10	0.07(1)	0.077(9)	0.051(8)	0.000	0.000	0.000
O7	0.14(3)	0.04(1)	0.04(1)	0.000	0.000	0.000
O8	0.028(6)	0.031(6)	0.009(4)	0.000	0.000	−0.003(4)
La2	0.059(3)	0.039(2)	0.010(2)	0.000	0.000	0.003(2)
O12	0.036(7)	0.073(9)	0.003(4)	0.000	0.000	−0.045(7)
O9	0.07(1)	0.077(9)	0.051(8)	0.000	0.000	0.000
O13	0.07(1)	0.077(9)	0.051(8)	0.000	0.000	0.000